

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of
Document 16)

(11)Publication number : 2004-038183
(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

G03C 7/34
G03C 1/035
G03C 1/18
G03C 1/20
G03C 1/34
G03C 5/08

(21)Application number : 2003-272358

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(22)Date of filing : 09.07.2003

(72)Inventor : WEIMANN RALF DR
GEIGER MARKUS DR
LY CUONG DR
SINZGER KLAUS DR
WEBER BEATE
WIESEN HEINZ

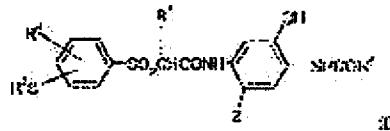
(30)Priority

Priority number : 2002 10230980 Priority date : 10.07.2002 Priority country : DE

(54) COLOR PHOTOGRAPHIC PRINTING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material with excellent latent image stability and excellent storage stability as a copying material.
SOLUTION: The printing material comprises a support, at least one red-sensitive silver halide emulsion layer having at least one kind of cyan coupler, at least one green-sensitive silver halide emulsion layer containing at least one kind of magenta coupler, and at least one blue-sensitive silver halide emulsion layer containing at least one kind of yellow coupler; and silver halide crystal of the red-sensitive layer contains an at least 95 mol % chloride, the cyan coupler corresponds to formula (1), and the red-sensitive layer contains a given compound. In formula (1), R1 is a hydrogen atom or alkyl group, R2 an alkyl, aryl, or hetaryl group, R3 an alkyl or aryl group, R4 an alkyl or alkenyl group, etc., and Z a group a hydrogen atom or group capable of leaving under a condition of a coloring phenomenon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-38183

(P2004-38183A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

G03C 7/34
G03C 1/035
G03C 1/18
G03C 1/20
G03C 1/34

F 1

G03C 7/34
G03C 1/035
G03C 1/18
G03C 1/20
G03C 1/34

テーマコード(参考)

2H016
2H023

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-272358(P2003-272358)

(22) 出願日

平成15年7月9日(2003.7.9)

(31) 優先権主張番号

10230980.9

(32) 優先日

平成14年7月10日(2002.7.10)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(71) 出願人

593194476

アグファーアゲヴエルト、ナームローゼ・フ
エンノートシヤツブ
ベルギー・ビー-2640モルトセル・セブ
テストラート27

(74) 代理人

100060782

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者

ラルフ・バイマン

ドイツ・ジー-51373レーフエルクー
ゼン・クリスティアン-ヘスーシュトラー
セ65

(72) 発明者

マルクス・ガイガー

ドイツ・ジー-51371レーフエルクー
ゼン・デュレルシュトラーセ23

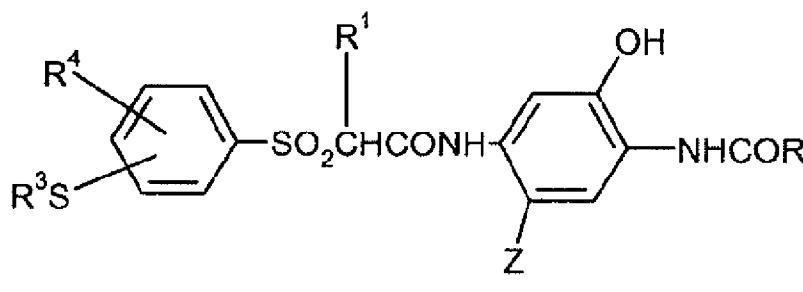
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー写真プリント材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非常に良好な潜像安定性及び貯蔵安定性を有する材料を得ること。

【解決手段】 支持体と、少なくとも1種のシアヌカブラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のマゼンタカブラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のイエローカブラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなるカラー写真ハロゲン化銀材料であつて、赤感性層のハロゲン化銀結晶が少なくとも95モル%の塩化物含有率を有し、シアヌカブラーが下式に相当し、赤感性層が所定の化合物を含有する。



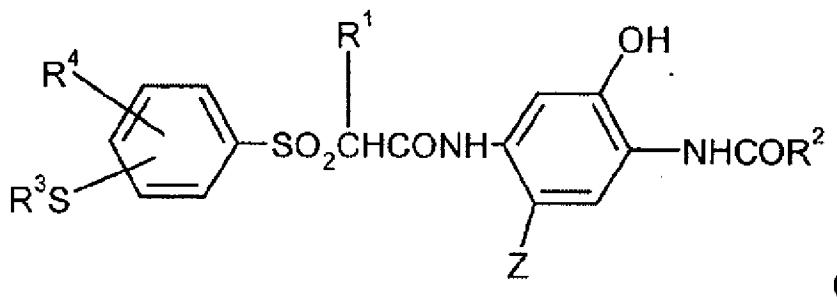
10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、少なくとも 1 種のシアノカプラーを含有する少なくとも 1 つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも 1 種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも 1 つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも 1 種のイエローカプラーを含有する少なくとも 1 つの青感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなるカラー写真ハロゲン化銀材料であって、赤感性層のハロゲン化銀結晶が少なくとも 95 モル% の塩化物含有率を有し、シアノカプラーが式【化 1】



式中、

20

 R^1 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^2 はアルキル、アリール又はヘタリール基を示し、 R^3 はアルキル又はアリール基を示し、

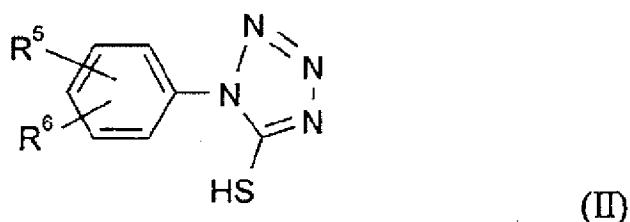
R^4 はアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールオキシ、アシリオキシ、アシリアミノ、スルホニルオキシ、スルファモイルアミノ、スルホニアミド、ウレイド、ヒドロキシカルボニル、ヒドロキシカルボニルアミノ、カルバモイル、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルアミノ又はアリールアミノ基又は水素原子を示し、そして

Z は水素原子又は発色現像の条件下に離脱することができる基を示す、
に相当し、そして

赤感性層が式

30

【化 2】



式中、

40

 R^5 は H、 CH_3 又は OCH_3 を示し、

R^6 は H、 OH 、 CH_3 、 OCH_3 、 $NHCO-R^7$ 、 $COOR^7$ 、 SO_2NH_2 、 $NHCONH_2$ 又は $NHCONH-CH_3$ を示し、そして

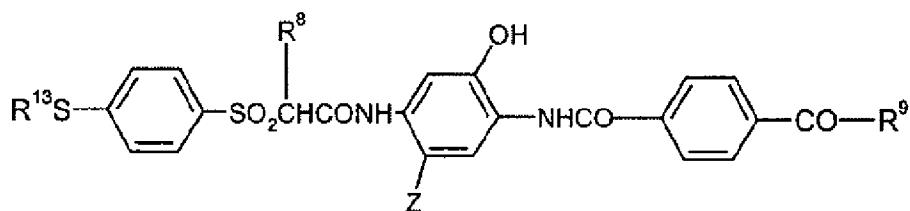
 R^7 は $C_1 \sim C_4$ アルキルを示す、

で表される少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とするカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 2】

シアノカプラーが式

【化3】



(I-A)

10

式中、

 R^8 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^9 は O R^{10} 又は $N R^{11} R^{12}$ を示し、 R^{10} は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換又は置換されたアルキル基を示し、 R^{11} は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換又は置換されたアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子又は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換又は置換されたアルキル基を示し、 R^{13} は未置換又は置換されたアルキル基を示し、そして Z は水素原子又は発色現像の条件下に離脱することができる基を示し、

20

カプラー分子中のアルキル基 R^{10} ~ R^{13} の炭素原子の総数は 8 ~ 18 である、
に相当する請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の複写材料。

【請求項 3】

化合物 (I I) の量が A g 1 kg 当たり $500 \text{ mg} \sim 5,000 \text{ mg}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 4】

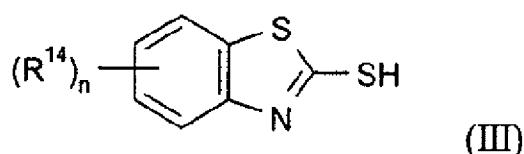
化合物 (I I) の量が A g 1 kg 当たり $200 \text{ mg} \sim 2,000 \text{ mg}$ であることを特徴とする請求項 3 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 5】

赤感性層が式

30

【化4】



(III)

式中、

 R^{14} は置換基を示し、そして n は数 1、2 又は 3 を示す、

40

の少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 6】

化合物 (I I I) の量が A g 1 kg 当たり $100 \text{ mg} \sim 5,000 \text{ mg}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 7】

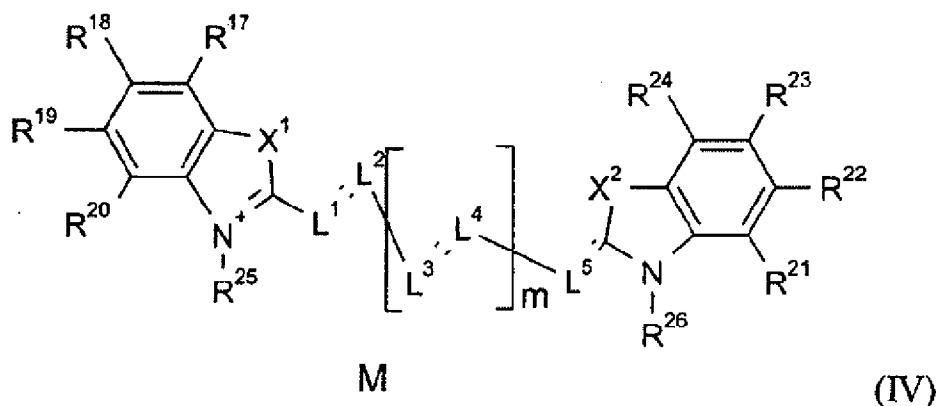
化合物 (I I I) の量が A g 1 kg 当たり $500 \text{ mg} \sim 3,000 \text{ mg}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 8】

赤感性層が式

50

【化5】



式中、

$R^{1 \sim 7} \sim R^{2 \sim 4}$ は H、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、CN、2-もしくは3-チエニル、N-ピロリル、N-インドリル、ベンゾチエニル、 C_6F_5 、2-もしくは3-フラニルを示すか、あるいは

$R^{1 \sim 8}$ と $R^{1 \sim 9}$ 又は $R^{1 \sim 9}$ と $R^{2 \sim 0}$ 又は $R^{2 \sim 1}$ と $R^{2 \sim 2}$ 又は $R^{2 \sim 2}$ と $R^{2 \sim 3}$ は炭素環式環系の残りの構成員を示し、

X^1 及び X^2 は O、S、Se 又は $N-R^{2 \sim 7}$ を示し、

$R^{2 \sim 5}$ 及び $R^{2 \sim 6}$ は場合により置換されていてもよいアルキルを示すか、あるいは R^2 5 は L^1 と一緒にになって又は $R^{2 \sim 6}$ は L^5 と一緒にになって 5 ~ 7 員の飽和もしくは不飽和環の残りの構成員を示し、

$L^1 \sim L^5$ は場合により置換されていてもよいメチン基を示すか、あるいは L^2 、 L^3 及び L^4 と一緒にになって 5 ~ 7 員環の構成員を示し、

m は 0 又は 1 を示し、

$R^{2 \sim 7}$ は $C_1 \sim C_4$ アルキルを示し、そして

M は場合により電荷を相殺するために必要な対イオンを示し、

ここで、 m が 0 である場合、 X^1 及び X^2 は互いに独立に S 又は Se を示す、で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 9】

化合物 (IV) をハロゲン化銀 1 モル当たり 5 μ モル ~ 250 μ モルの量で使用することを特徴とする請求項 8 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

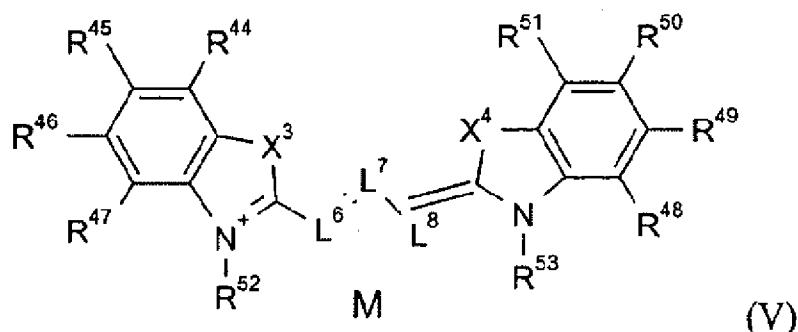
【請求項 10】

赤感性層が式

10

30

【化6】



式中、

$R^{4\sim 4}$ ~ $R^{5\sim 1}$ は H、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、C N、2-もしくは3-チエニル、N-ビロリル、N-インドリル、ベンゾチエニル、 C_6F_5 、2-もしくは3-フランを示すか、あるいは

$R^{4\sim 5}$ と $R^{4\sim 6}$ 又は $R^{4\sim 6}$ と $R^{4\sim 7}$ 又は $R^{4\sim 8}$ と $R^{4\sim 9}$ 又は $R^{4\sim 9}$ と $R^{5\sim 0}$ は炭素環式環系の残りの構成員を示し、

$X^{3\sim 3}$ は O、S、Se 又は $N-R^{5\sim 4}$ を示し、

20

$X^{4\sim 4}$ は O 又は $N-R^{5\sim 5}$ を示し、

$R^{5\sim 2}$ 及び $R^{5\sim 3}$ は場合により置換されていてもよいアルキルを示すか、あるいは、 $R^{5\sim 2}$ は $L^{6\sim 6}$ と一緒にになって又は $R^{5\sim 3}$ は $L^{8\sim 8}$ と一緒にになって 5 ~ 7 員の飽和もしくは不飽和環の残りの構成員を示し、

$L^{6\sim 8}$ は場合により置換されていてもよいメチン基を示し、

$R^{5\sim 4}$ 及び $R^{5\sim 5}$ は $C_1 \sim C_4$ アルキルを示し、そして

M は場合により電荷相殺のために必要な対イオンを示す、
で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 8 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

30

【請求項 1 1】

化合物 (I V) をハロゲン化銀 1 モル当たり 50μ モル ~ 200μ モルの量で使用することを特徴とする請求項 9 に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項 1 2】

カラーネガ材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のカラー写真材料。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のカラー写真材料を使用することを特徴とするカラーネガからの反射により見られるべきポジ像を生じさせる方法。

【請求項 1 4】

露出を走査複写機により行うことを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

40

【請求項 1 5】

露出をアナログ複写機により行うことを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は新規なシアノカブラー及び塩化物に富んだハロゲン化銀乳剤を含んでなる複写材料 (copying material) として特に適したカラー写真ハロゲン化銀材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

カラー写真複写材料 (colour photographic copying materials) は、特に、一般にボ

50

ジ像 (positive image) を有する反射又はディスプレーにより見られるべき像のための材料である。故に、それらはカラー写真フィルムのような記録材料ではない。

【0003】

カラー写真複写材料は、通常、少なくとも1種のシアノカプラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層を含有する。

【0004】

カラー写真印画紙の如き写真複写材料は少数の製造場所で製造され、そこから世界中に送られそして露出及びカラー写真プリントへの処理により最終的に処理される。製造と処理の間で、この材料は種々の長さの時間にわたり広い様々な条件下に貯蔵される。製造者により規定された低温貯蔵及び低温輸送は高いコストを生じるのみならずしばしば堅持されない。これはカラープリントの品質にとって不利でありそして苦情をもたらす。

10

【0005】

それ故低温貯蔵を必要とせずそして20～50℃での長い貯蔵期間にわたり特に赤感性層においてセンシトメトリックな変化 (sensitometric changes) も示さないカラー写真材料、特にカラー写真印画紙を製造する必要がある。

【0006】

ある種のペンタメチルシアニン赤増感剤を少なくとも2種の特定の安定剤と組み合わせることにより、未処理カラー複写材料の貯蔵安定性、特に階調安定性 (gradation stability) を改良することができることは特許文献1から知られる。しかしながら、この手段は不満足な潜像安定性 (latent image stability) をもたらす。

20

【0007】

しかしながら、先行技術に従う複写材料においては、潜像安定性はまだ不満足である。

【特許文献1】ドイツ特許第19634385号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上記した欠点を克服し、かくして非常に良好な潜像安定性及び非常に良好な貯蔵安定性を有する材料を得ることであった。驚くべきことに、これは後記するシアノカプラー、塩化物に富んだハロゲン化銀乳剤及びある種の安定剤により達成された。

30

【課題を解決するための手段】

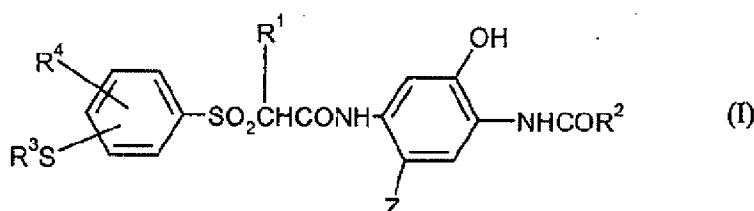
【0009】

それ故、本発明は、支持体 (substrate) と、少なくとも1種のシアノカプラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも1種のイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなるカラー写真ハロゲン化銀材料であって、赤感性層のハロゲン化銀結晶が少なくとも95モル%の塩化物含有率を有し、シアノカプラーが式

【0010】

40

【化1】



【0011】

50

式中、

R¹ は水素原子又はアルキル基を示し、

R² はアルキル、アリール又はヘタリール (h e t a r y l) 基を示し、

R³ はアルキル又はアリール基を示し、

R⁴ はアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールオキシ、アシリオキシ、アシリアミノ、スルホニルオキシ、スルファモイルアミノ、スルホニアミド、ウレイド、ヒドロキシカルボニル、ヒドロキシカルボニルアミノ、カルバモイル、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルアミノ又はアリールアミノ基又は水素原子を示し、そして

Z は水素原子又は発色現像 (chromogenic development) の条件下に離脱することができる基を示す、

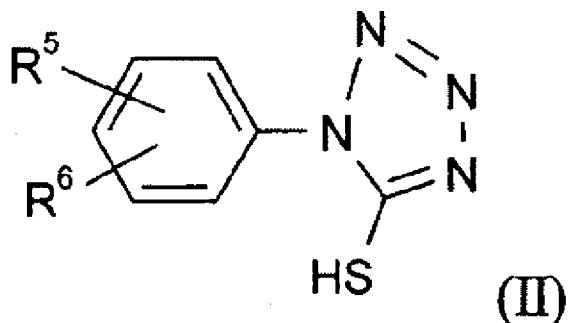
10

に相当し、そして

赤感性層が式

【0012】

【化2】



20

【0013】

式中、

R⁵ は H、CH₃ 又は OCH₃ を示し、

R⁶ は H、OH、CH₃、OCH₃、NHCO-R⁷、COOR⁷、SO₂NH₂、NHCONH₂ 又は NHCONH-CH₃ を示し、そして

R⁷ は C₁ ~ C₄ アルキルを示す、

で表される少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とするカラー写真ハロゲン化銀材料に関する。

【0014】

化合物 (II) は好ましくは赤感性層の A g 1 k g 当たり 50 ~ 5, 000 m g、特に好ましくは 200 ~ 2, 000 m g の量で加えられる。

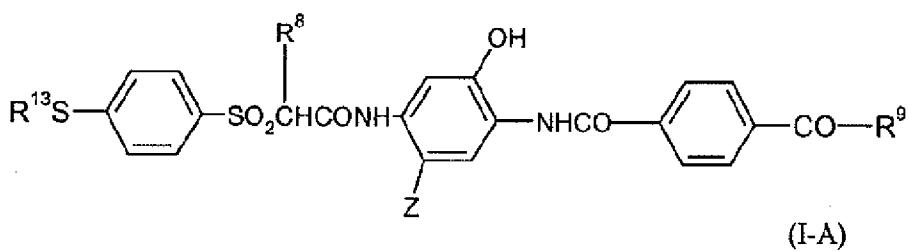
【0015】

シアノカプラーは、特に好ましくは、式

【0016】

40

【化3】



50

【0017】

式中、

R^8 は水素原子又はアルキル基を示し、

R^9 は OR^{10} 又は $NR^{11}R^{12}$ を示し、

R^{10} は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換又は置換されたアルキル基を示し、

R^{11} は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換又は置換されたアルキル基を示し、

R^{12} は水素原子又は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する未置換もしくは置換されたアルキル基を示し、

R^{13} は未置換又は置換されたアルキル基を示し、そして

Z は水素原子又は発色現像の条件下に離脱することができる基を示し、

10

ここで、カプラー分子中のアルキル基 $R^{10} \sim R^{13}$ の炭素原子の総数は 8 ~ 18 である、

に相当する。

【0018】

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であることができ、そしてアルキル、アリール及びヘタリール基は、例えば、アルキル、アルケニル、アルキン、アルキレン、アリール、ヘテロサイクリル、ヒドロキシ、カルボキシ、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロサイクリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロサイクリルチオ、アルキルセレノ、アリールセレノ、ヘテロサイクリルセレノ、アシル、アシルオキシ、アシルアミノ、シアノ、ニトロ、アミノ、チオ又はメルカブト基により置換されていてもよく、

20

ここで、ヘテロサイクリルは、飽和、不飽和又は芳香族複素環式基を示し、そしてアシルは脂肪族、オレフィン又は芳香族カルボン酸、カルバミン酸、炭酸、スルホン酸、アミドスルホン酸、リン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸又はスルフィン酸の基を示す。

【0019】

好ましくは、アルキル基は、例えば、アルキル、アルキレン、ヒドロキシ、アルコキシ又はアシルオキシ基により、最も好ましくはヒドロキシ又はアルコキシ基により置換されていてもよい。アリール及びヘタリール基の好ましい置換基はハロゲン、特に Cl 及び F 、アルキル、フッ素化アルキル、シアノ、アシル、アシルアミノ又はカルボキシ基である

30

【0020】

適当なシアンカプラーは以下のとおりである。

【0021】

【表 1】

I-1		10
I-2		20
I-3		30
I-4		40

【0022】

【表 2】

I-5		10
I-6		20
I-7		30
I-8		40

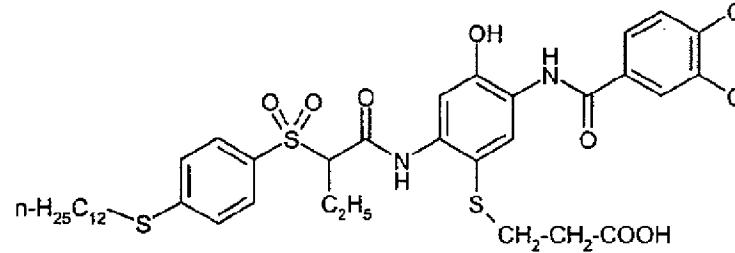
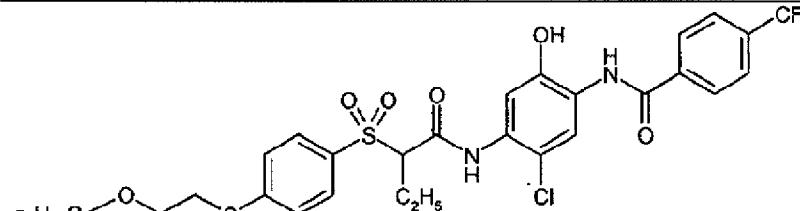
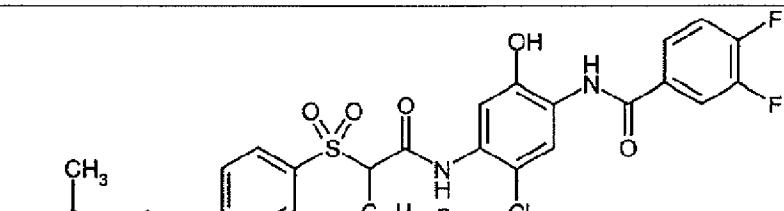
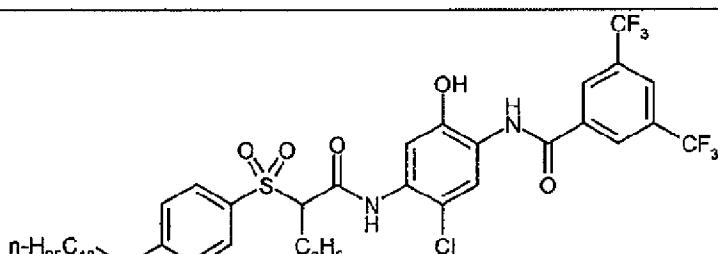
【0023】

【表 3】

I-9		10
I-10		20
I-11		30
I-12		40

【0024】

【表 4】

I-13		10
I-14		20
I-15		30
I-16		40

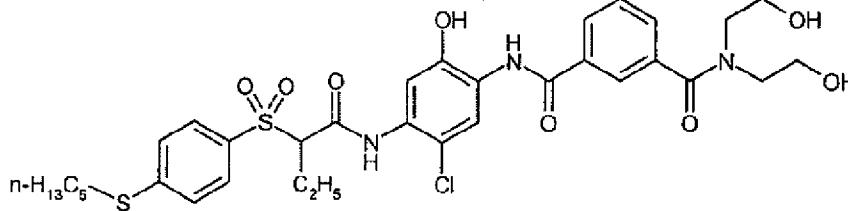
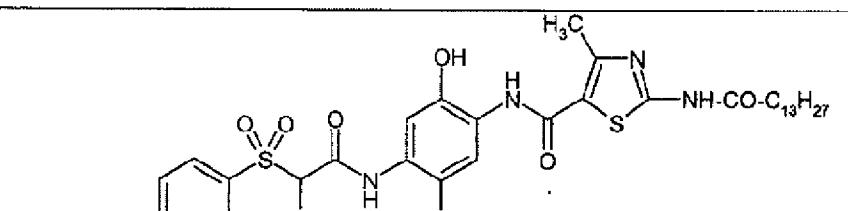
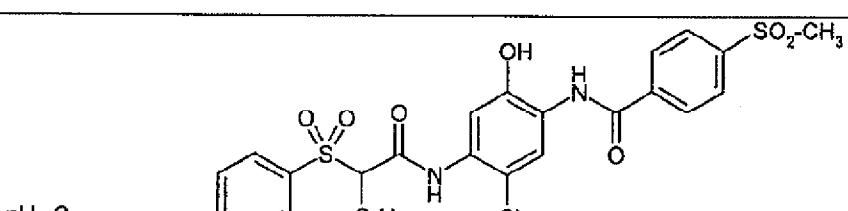
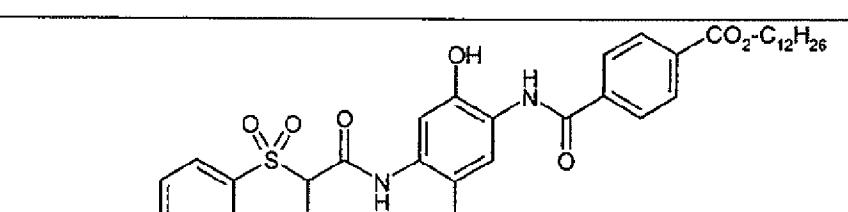
【0025】

【表 5】

I-17		10
I-18		20
I-19		30
I-20		40

【0026】

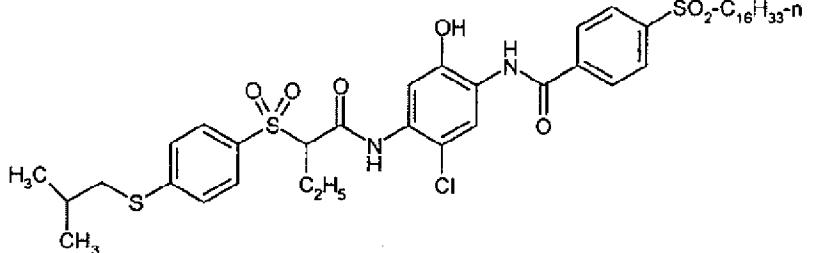
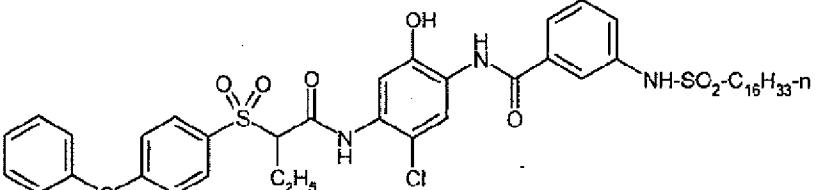
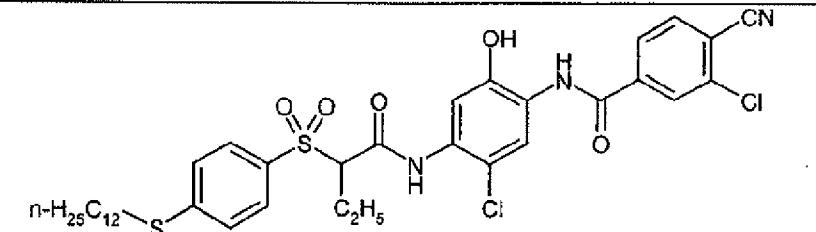
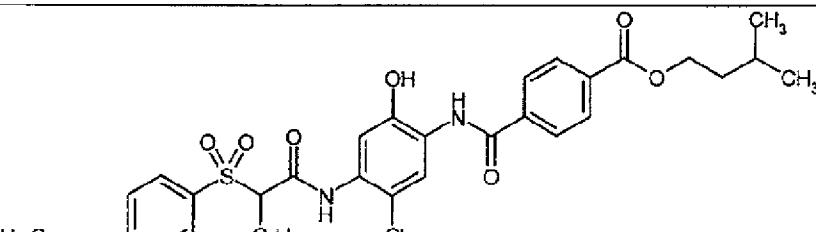
【表 6】

I-21		10
I-22		20
I-23		30
I-24		40

【表 7】

I-25		10
I-26		20
I-27		30
I-28		40

【表 8】

I-29		10
I-30		20
I-31		30
I-32		40

【0029】

【表 9】

I-33		10
I-34		20
I-35		30
I-36		40

【0030】

【表 10】

I-37		10
I-38		20
I-39		30
I-40		40

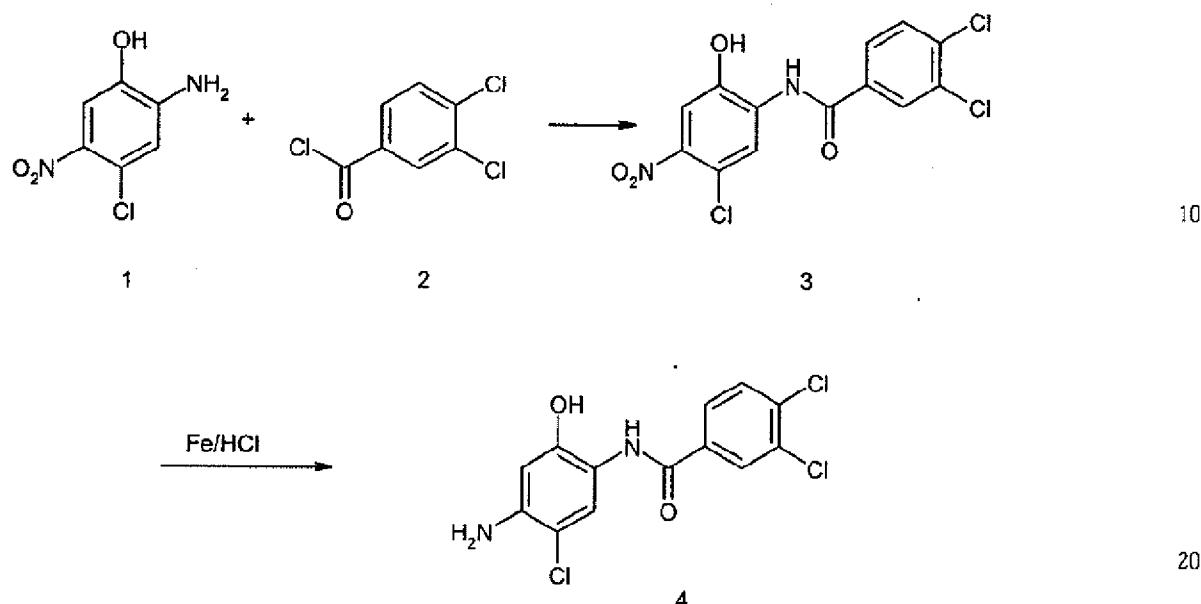
【0031】

カプラー 1-10 の合成

フェノール系カプラー中間段階の合成

【0032】

【化4】



【0033】

N-メチルピロリドン50m1中の185g(0.87モル)の3,4-ジクロロベンゾイルクロリド2の溶液を、N-メチルピロリドン500m1中の165g(0.87モル)の2-アミノ-4-クロロ-5-ニトロフェノール1に攪拌しながら滴下により加えた。次いで混合物を周囲の温度で1時間、次いで60~65℃で2時間攪拌した。冷却の後、水500m1をゆっくりと加えそして吸引ろ過した。次いで混合物を水と共に2回、次いでメタノールと共に2回攪拌しそして吸引ろ過した。

収量 310g(98%)の3

30

310g(0.86モル)の3、鉄粉末171g、エタノール2.2l及びN-メチルピロリドン700m1の混合物を攪拌しながら65℃に加熱した。加熱浴を除去しそして濃塩酸750m1を2時間以内に滴下により加えた。次いで混合物を1時間還流した。冷却の後、水1lを加えそして吸引ろ過し、混合物を2N塩酸で洗浄し、次いで排出水が無色になるまで水で洗浄した。残留物を水1.5lと一緒に攪拌し、酢酸ナトリウムの添加により中和しそして吸引ろ過した。混合物を1.5lのメタノールと共にもう2回攪拌しそして吸引ろ過した。

【0034】

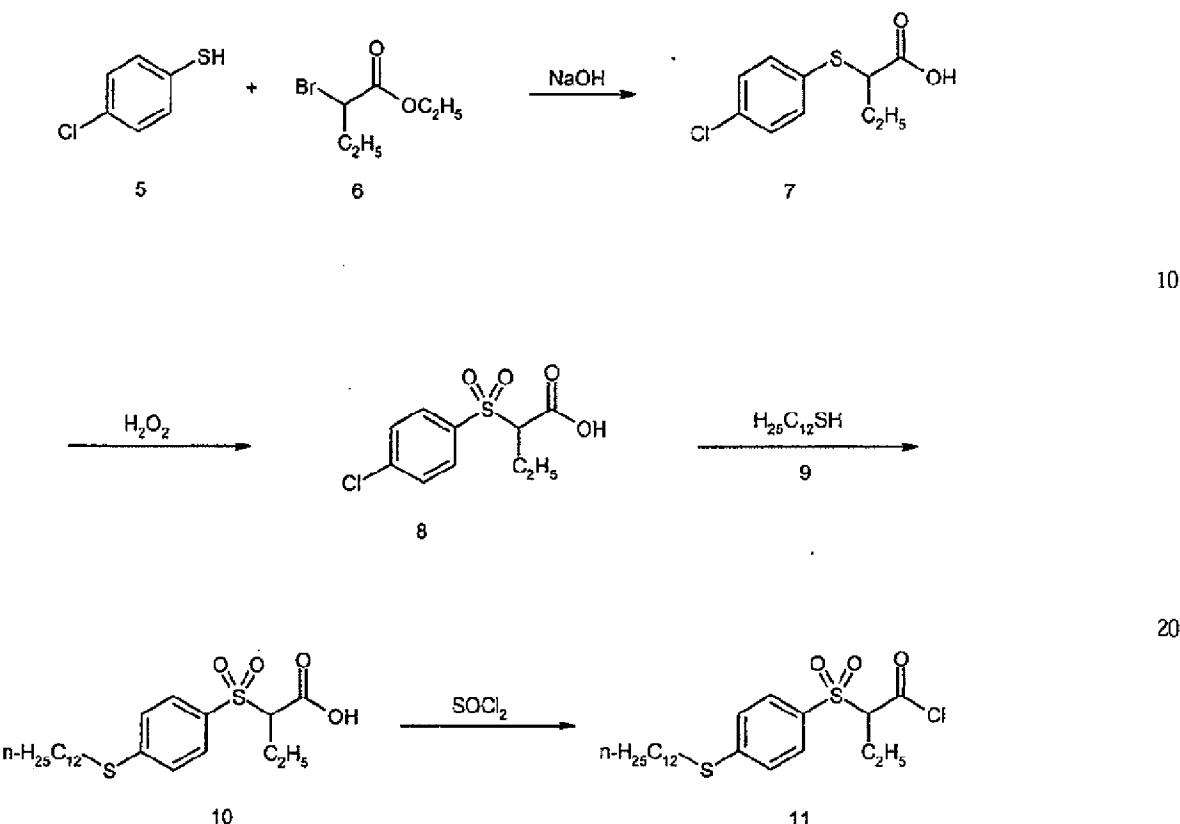
収量 270g(95%)の4

40

バラスト残基の合成

【0035】

【化5】



【0036】

4.5%水酸化ナトリウム溶液320g(3.6モル)をエタノール1l中の520g(3.6モル)の4-クロロチオフェノール5及び652g(3.6モル)の2-ブロモ酢酸エチル6の混合物に攪拌しながら1時間以内に滴下により加えた。反応は強く発熱性であり、温度を冷却により75~80℃に保ち、次いで混合物を1時間還流した。更なる400g(4.5モル)の水酸化ナトリウム溶液をゆっくりと加えた(弱く発熱性)。更に2時間還流した後、混合物を冷却しそして水1lをそれに加えた。次いで混合物をトルエン250mlにより2回抽出し、そして精製した有機相を乾燥しそして回転蒸発器で蒸発させた。粘性油7(830g、まだトルエンを含有している)を更に精製することなく反応させた。

30

【0037】

過酸化水素(35%)760mlを冰酢酸中の830g(3.6モル)の化合物7及び10mlのタングステン酸ナトリウム溶液(20%)の溶液に滴下により加え、その際初めの300mlは最初に35~40℃に冷却しながら加え、そして冷却を除去した後、残りの360mlを90~95℃で加えた。添加が完了すると、混合物を次いでこの温度で1時間攪拌した。過剰の過酸化物を亜硫酸ナトリウムの添加により分解させた。反応混合物に酢酸エチル2l及び水2lを加え、有機相を分離しそして水性相をそれぞれ700mlの酢酸エチルで2回抽出した。一緒にした有機相をそれぞれ700mlの水で2回洗浄し、乾燥しそして真空下に蒸発させた。残留物を酢酸エチル300ml中に熱溶解し、冷却しそして結晶化の開始時に、ヘキサン1lと一緒にした。次いで混合物を冷間吸引ろ過し、そして少しのヘキサンで再洗浄した。835g(88%)の化合物8が得られた。

40

【0038】

2-ブロパノール300ml中に131g(0.5モル)の8及び111g(0.55

50

モル) のドデシルメルカプタン9を 90 g (1 モル) の水酸化ナトリウム溶液 (45 %) と攪拌しながら導入した。テトラブチルアンモニウムプロミド 2.5 g 及びヨウ化カリウム 2.5 g の添加の後、混合物を 11 時間還流した。冷却した後、水 350 ml を加えそして pH を約 6.0 ml の濃塩酸で 1 ~ 2 に調節した。次いで混合物を 100 ml の酢酸エチルで 2 回抽出し、一緒にした有機相をそれぞれ 150 ml の水で 3 回洗浄し、乾燥そして蒸発させた。残留物をヘキサン 500 ml と一緒に攪拌しそして 0 ~ 5 °C で吸引ろ過した。500 ml のヘキサン／酢酸エチル (10 : 1) からの再結晶の後、177 g の10が得られた (82 %、融点 82 °C)。

【0039】

128 g (0.3 モル) の10及び 1 ml のジメチルホルムアミドをトルエン 300 ml 中で 65 °C に加熱した。塩化チオニル 75 ml (1 モル) をこの温度で 1 時間以内に滴下により加えた。更に 5 時間の後、混合物を真空下に蒸発させた。高度に粘性の油 (11、134 g) を更に精製することなく使用した。

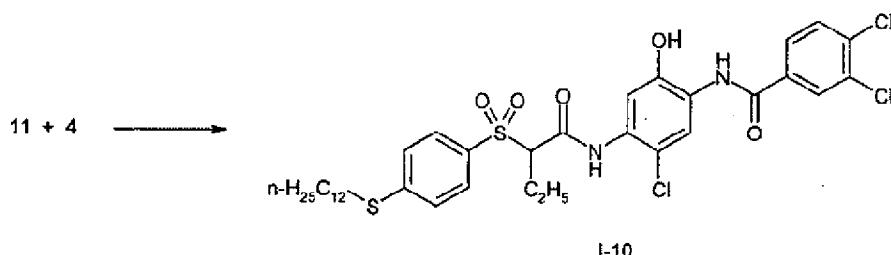
10

【0040】

カプラー I - 10 の合成

【0041】

【化6】



20

【0042】

N-メチルピロリドン 100 ml 中の 100 g の粗生成物11 (約 0.2 モル) を N-メチルピロリドン 200 ml 中の 66 g (0.2 モル) の4に 5 ~ 10 °C で滴下により加えた。混合物を最初に周囲の温度で 2 時間攪拌し、次いで 60 °C で 2 時間攪拌した。反応混合物を熱ろ過し、ろ液にアセトニトリル 500 ml を加え、混合物を 0 °C に冷却し、吸引ろ過し、次いでアセトニトリル 50 ml で洗浄した。生成物をメタノール 500 ml 及び水 1 l と一緒にし、攪拌し、吸引ろ過し、次いで水 300 ml で再洗浄しそして乾燥した。

30

【0043】

収量： 120 g (81 %) の I - 10

赤感性層は、塩化銀、塩化臭化銀、塩化ヨウ化銀又は塩化臭化ヨウ化銀結晶を含有することができる。それは特に好ましくは少なくとも 95 モル %、特に好ましくは少なくとも 97 モル % の塩化物含有率を有する塩化臭化銀乳剤である。

40

【0044】

式 (I I) の好ましい化合物を以下に列挙する。

【0045】

【表 1 1】

	R^5	R^6
II-1	H	H
II-2	H	o-OCH ₃
II-3	H	m-OCH ₃
II-4	H	p-OCH ₃
II-5	H	o-OH
II-6	H	m-OH
II-7	H	p-OH
II-8	H	m-NHCOCH ₃
II-9	H	p-COOC ₂ H ₅
II-10	H	p-COOH
II-11	H	m-NHCONH ₂
II-12	H	p-SO ₂ NH ₂
II-13	o-OCH ₃	p-OCH ₃
II-14	H	m-NHCONHCH ₃

10

20

30

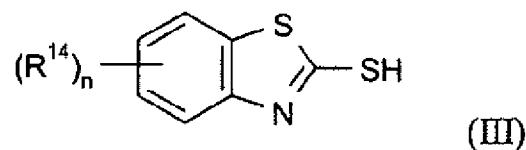
40

【0046】

好ましい態様では、赤感性層は、更に、式

【0047】

【化7】



【0048】

式中、

R^{14} は置換基を示し、そして

n は数 1、2 又は 3 を示す、

の化合物を含有する。

【0049】

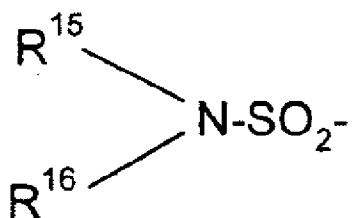
式 (III) の化合物は赤感性層中に好ましくは A g 1 k g 当たり 1 0 0 ~ 5, 0 0 0 m g の量、特に A g 1 k g 当たり 5 0 0 ~ 3, 0 0 0 m g の量で含有される。

【0050】

特に適當な式 (III) の安定剤は、 R^{14} が

【0051】

【化8】



【0052】

10

を意味し、そして

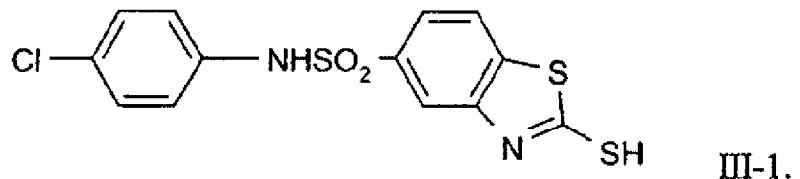
R^{15} 及び R^{16} が互いに独立に H、C₁、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル又はクロロフェニルを示す、式(I I I)の安定剤である。

【0053】

式

【0054】

【化9】



20

【0055】

の化合物が特に好ましい。

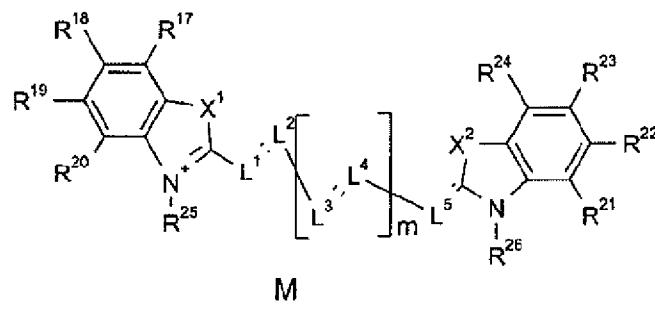
【0056】

特に好ましい態様では、赤感性層は、式

【0057】

30

【化10】



(IV),

40

【0058】

式中、

R^{17} ~ R^{24} は、H、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、C N、2-もし
くは3-チエニル、N-ピロリル、N-インドリル、ベンゾチエニル、C F₃、2-もし
くは3-フラニルを示すか、あるいは

R^{18} と R^{19} 又は R^{19} と R^{20} 又は R^{21} と R^{22} 又は R^{22} と R^{23} は炭素環式
環系の残りの構成員を示す。

X^1 及び X^2 は O、S、Se 又は $N-R^{27}$ を示す。

R^{25} 及び R^{26} は場合により置換されていてもよいアルキルを示すか、あるいは R^2

50

⁵ は L¹ と一緒にになって又は R² ⁶ は L⁵ と一緒にになって、 5 ~ 7 員の飽和もしくは不飽和環の残りの構成員を示し、

L¹ ~ L⁵ は場合により置換されていてもよいメチル基を示すか、あるいは L² 、 L³ 及び L⁴ は一緒にになって 5 ~ 7 員環の構成員を示し、

m は 0 又は 1 を示し、

R² ⁷ は C₁ ~ C₄ アルキルを示し、そして

M は場合により電荷を相殺するために必要な対イオンを示し、

ここで、 m が 0 である場合、 X¹ 及び X² は互いに独立に S 又は S_e を示す、で表される赤増感剤を含有する。

【0059】

10

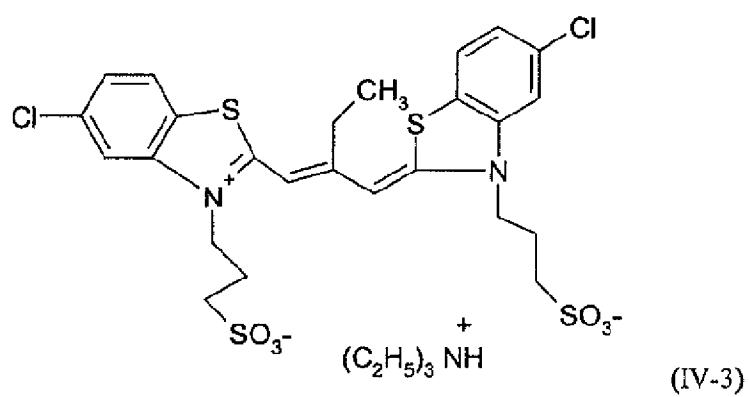
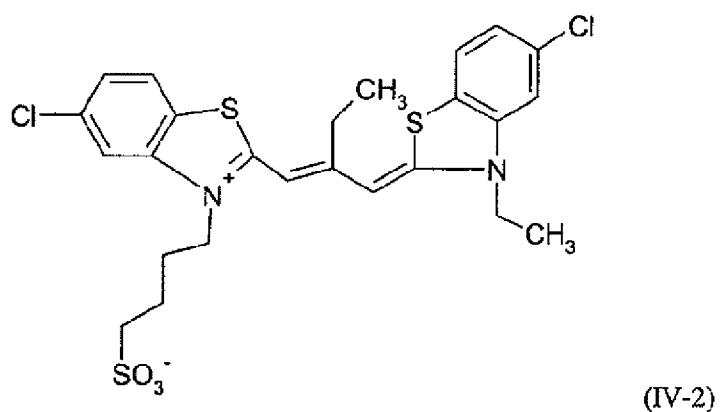
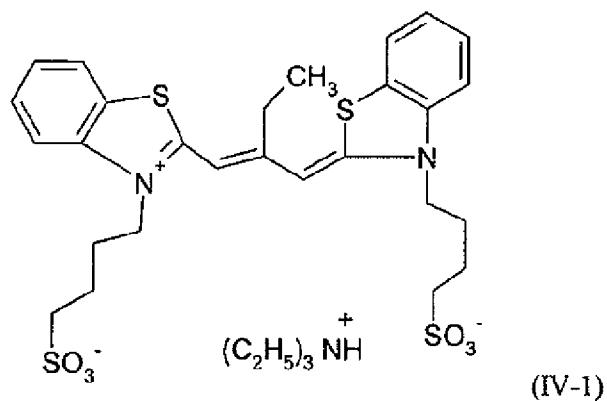
式 (IV) の化合物はハロゲン化銀 1 モル当たり 5 ~ 250 μ モルの量、特に好ましくはハロゲン化銀 1 モル当たり 50 ~ 200 μ モルの量で赤感性層中に含有される。

【0060】

式 (IV) の特に好ましい増感剤は以下に示される。

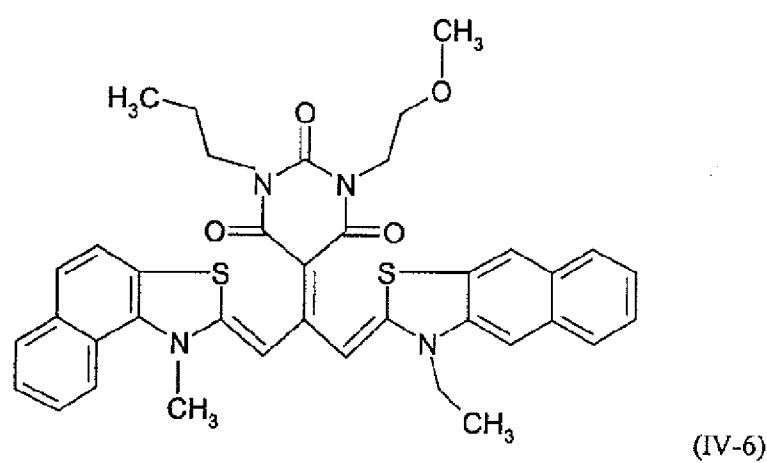
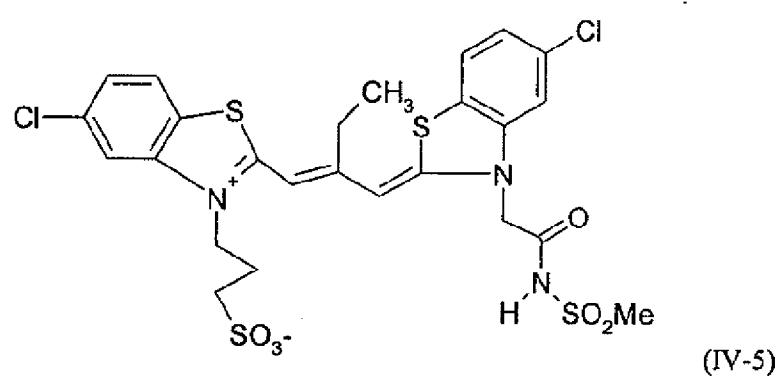
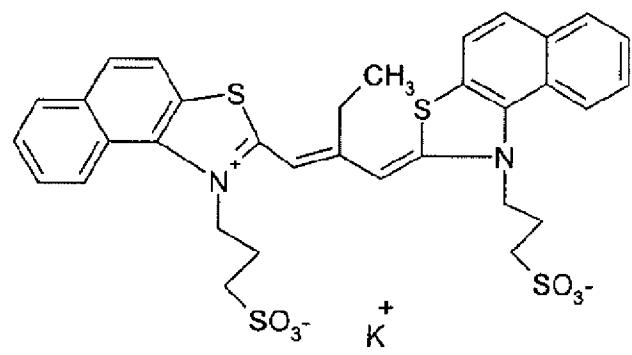
【0061】

【化11】



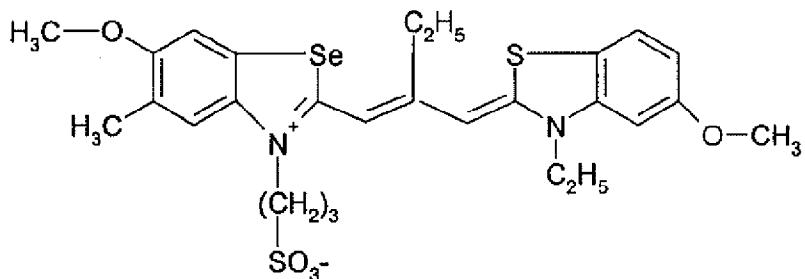
【0062】

【化12】



【0063】

【化13】



(IV-7)

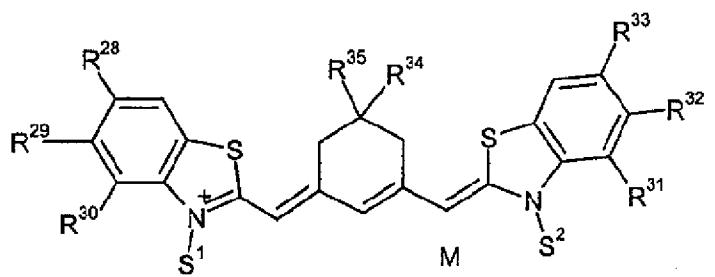
10

【0064】

本発明の特に有利な態様では、式(IV)の増感剤は、式

【0065】

【化14】



(IV-A),

20

【0066】

式中、

S^1 、 S^2 は互いに独立に、場合により置換されていてもよいアルキル、スルホアルキル、カルボキシアルキル、 $-(CH_2)-SO_2-NY-SO_2-$ アルキル、 $-(CH_2)-SO_2-NY-CO-$ アルキル、 $-(CH_2)-CO-NY-SO_2-$ アルキル、 $-(CH_2)-CO-NY-CO-$ アルキルを示し、

30

 Y は負の電荷又は水素原子を示し、

R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は互いに独立にH、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、CN、2-もしくは3-チエニル、N-ピロリル、N-イソドリル、ベンゾチエニル、CF₃、2-もしくは3-フラニルを示すか、あるいは

R^{28} と R^{29} 、又は R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} 、又は R^{32} と R^{33} は、ベンゾ環又はナフト環の残りの構成員を示し、

R^{34} 、 R^{35} は互いに独立にH、アルキル、アリール又はヘタリールを示し、そしてMは場合により電荷相殺のために必要な対イオンを示す、

で表される式(IV)の増感剤である。

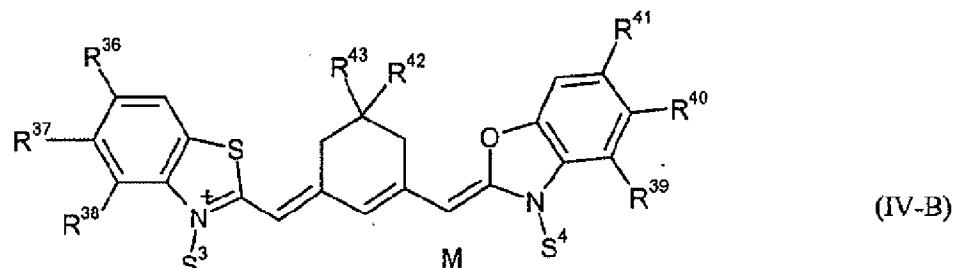
40

【0067】

赤感性層が、式(IV-A)の増感剤に加えて、更に式

【0068】

【化 1 5】



10

【0 0 6 9】

式中、

 S^3 、 S^4 は互いに独立に S^1 、 S^2 と同じ意味を有し、 R^{42} 、 R^{43} は互いに独立に R^{34} 、 R^{35} と同じ意味を有し、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 及び R^{41} は $R^{28} \sim R^{33}$ と同じ意味を有し、そしてMは場合により電荷相殺のために必要な対イオンを示す、
で表される増感剤を含有する場合に、特に有利な性質が達成される。

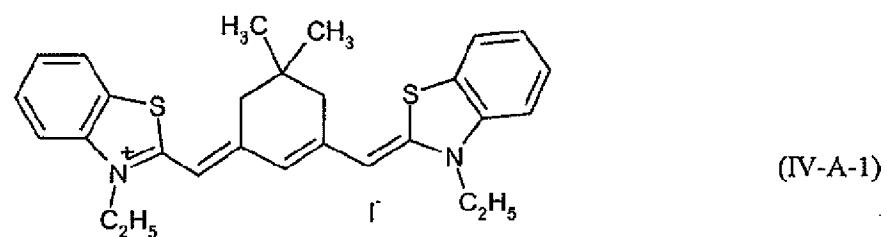
【0 0 7 0】

20

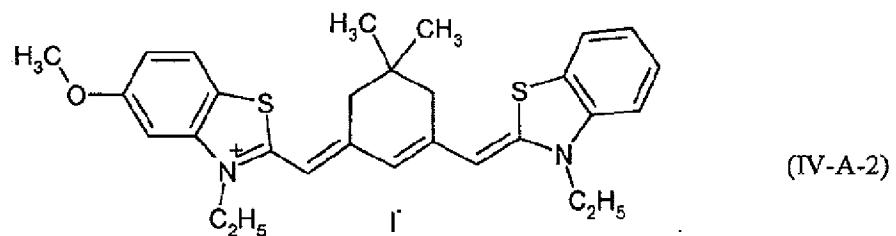
式(IV-A)及び(IV-B)の適当な増感剤を下記に示す。

【0 0 7 1】

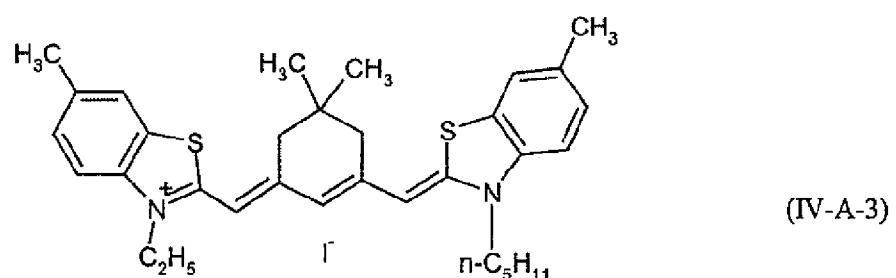
【化 16】



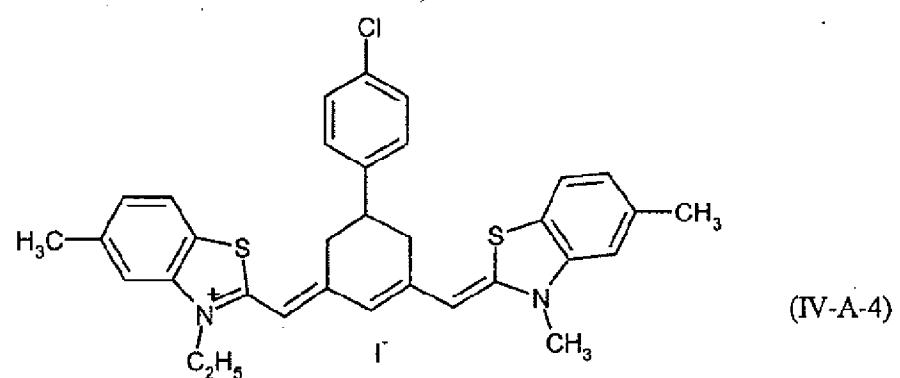
10



20



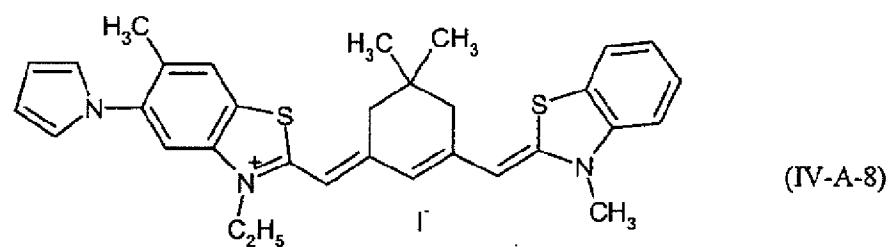
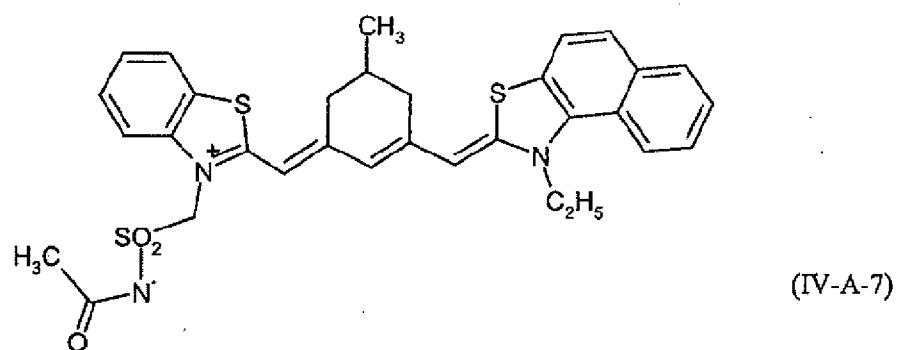
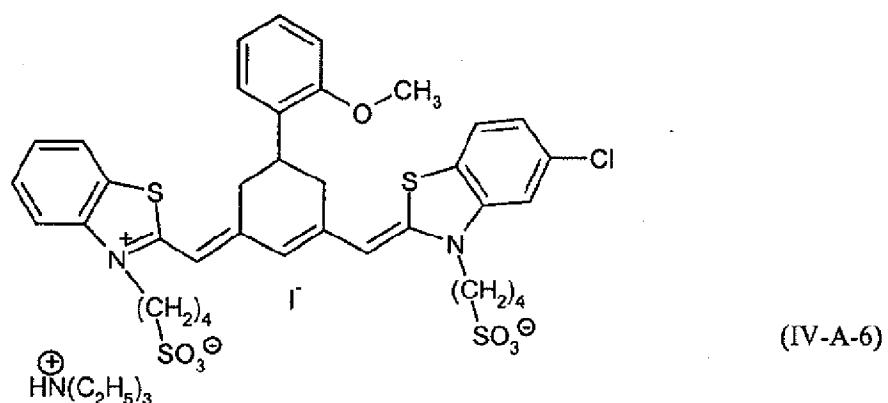
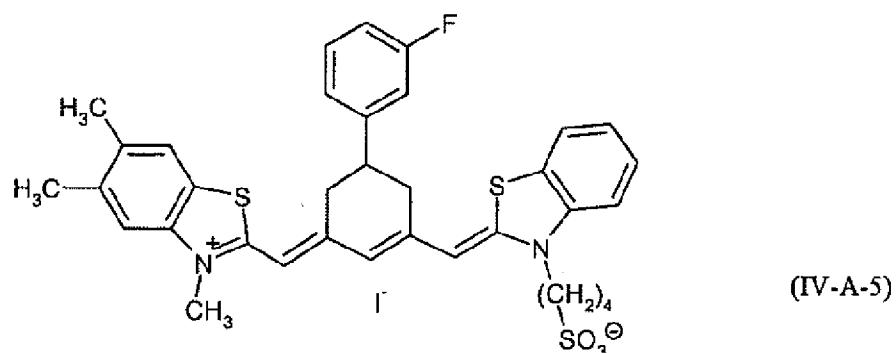
30



40

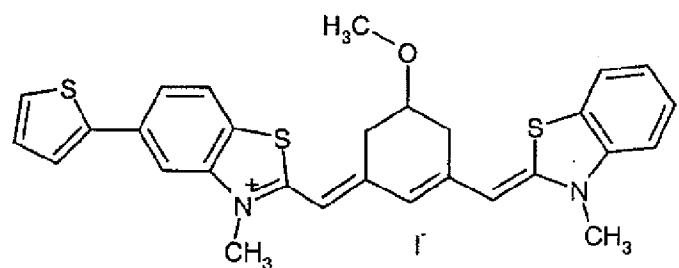
【0072】

【化 17】



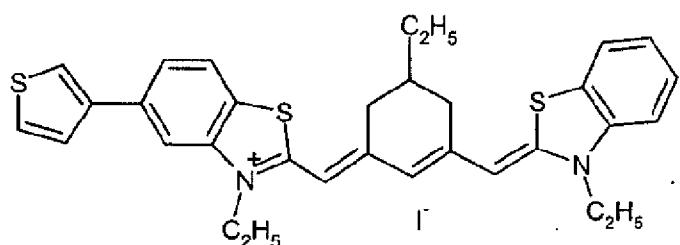
【0073】

【化18】



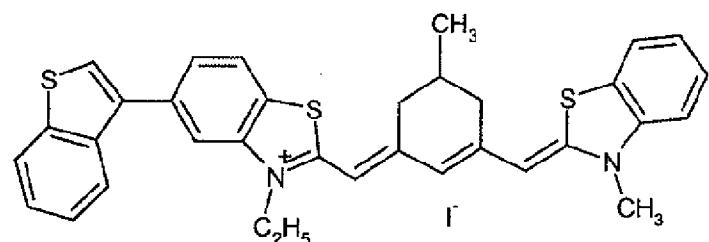
(IV-A-9)

10



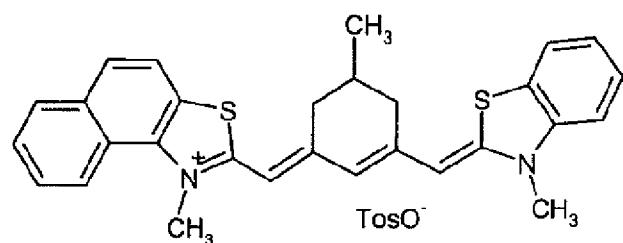
(IV-A-10)

20



(IV-A-11)

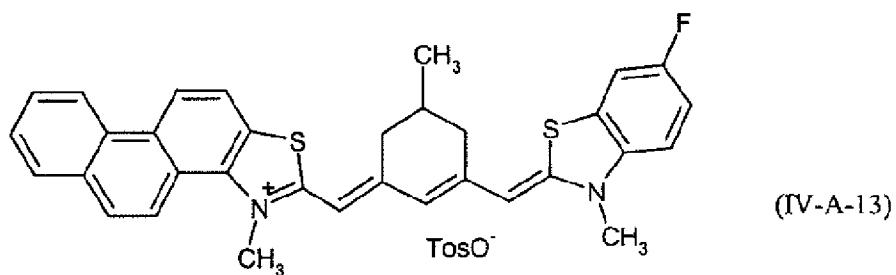
30



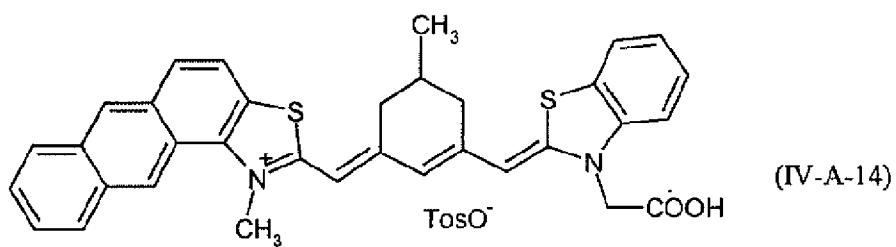
(IV-A-12)

【0074】

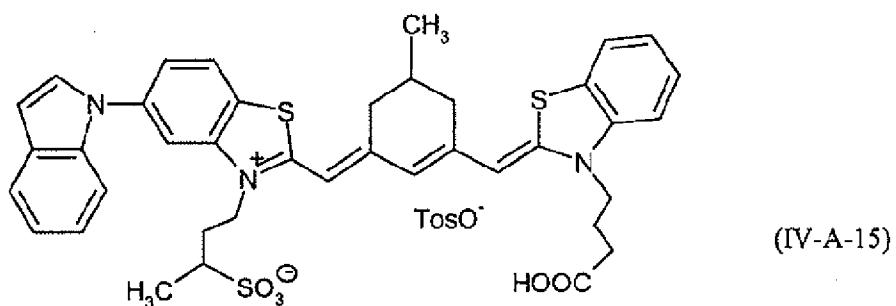
【化19】



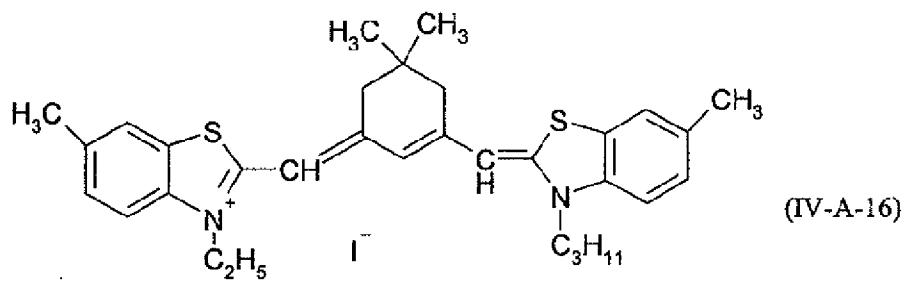
10



20



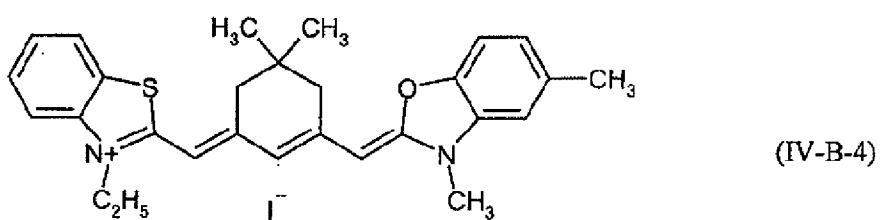
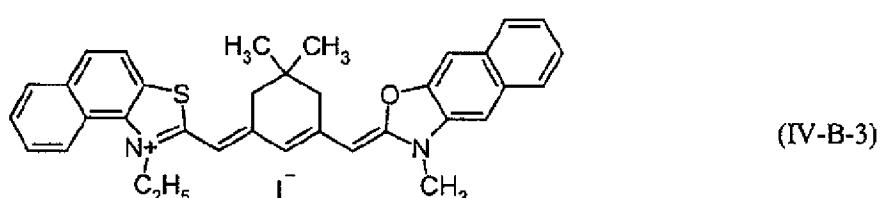
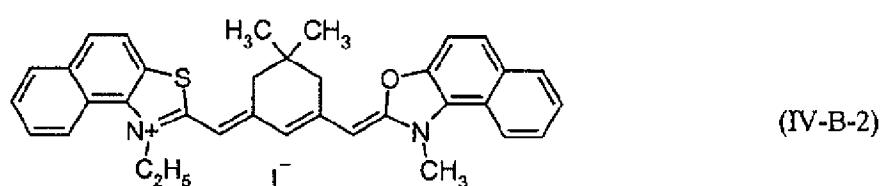
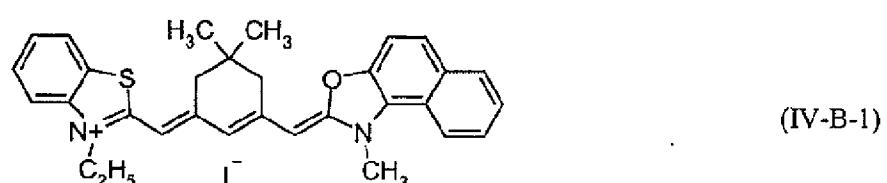
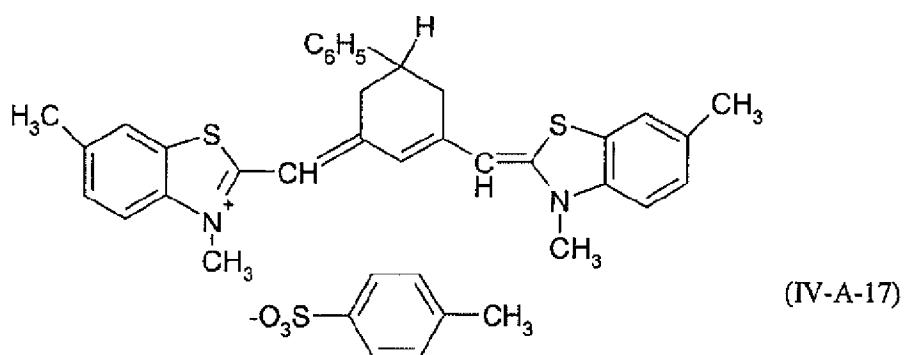
30



40

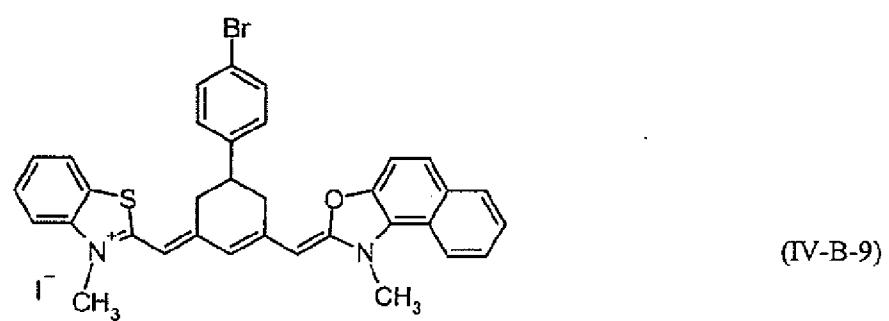
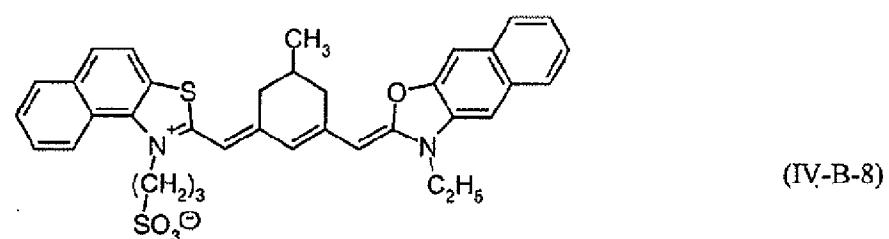
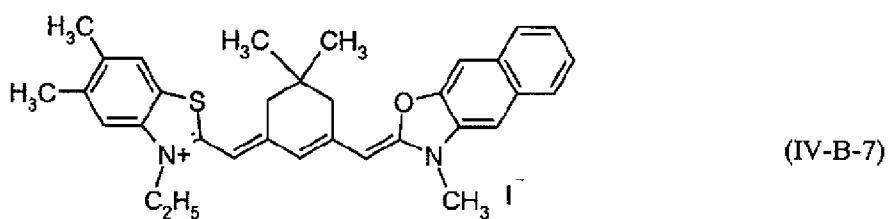
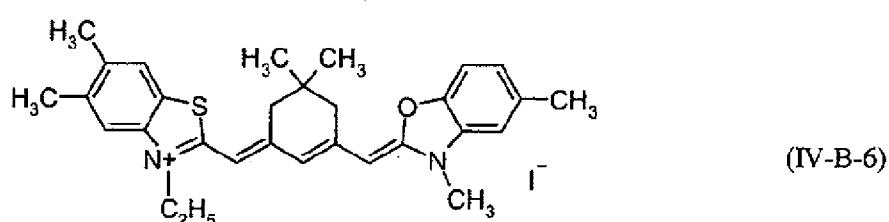
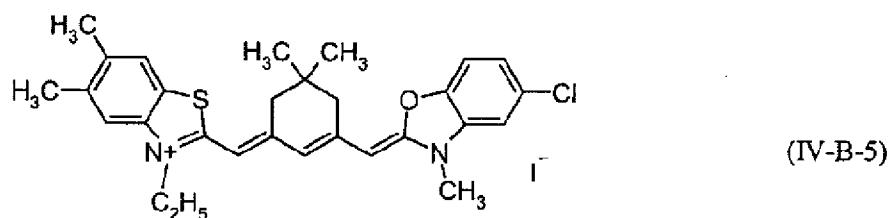
【0075】

【化20】



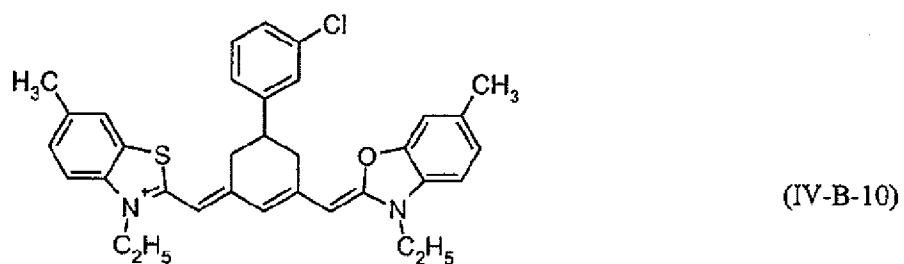
【0076】

【化21】

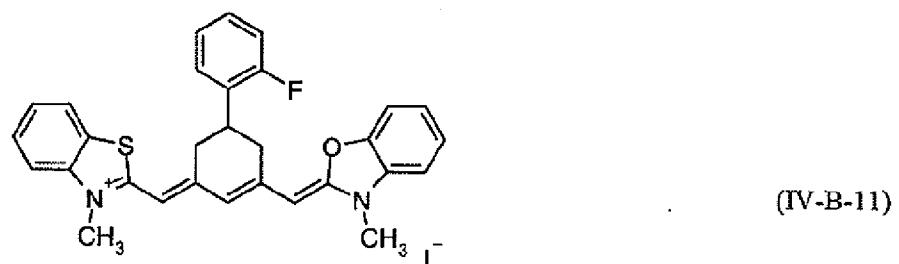


【0077】

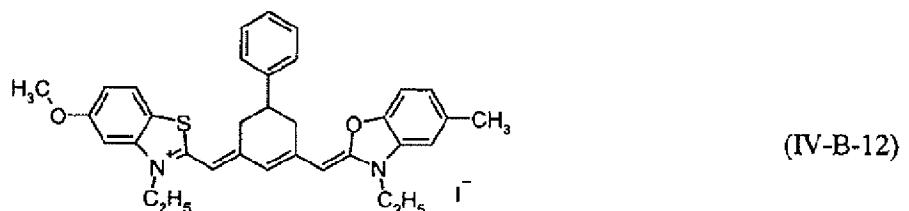
【化22】



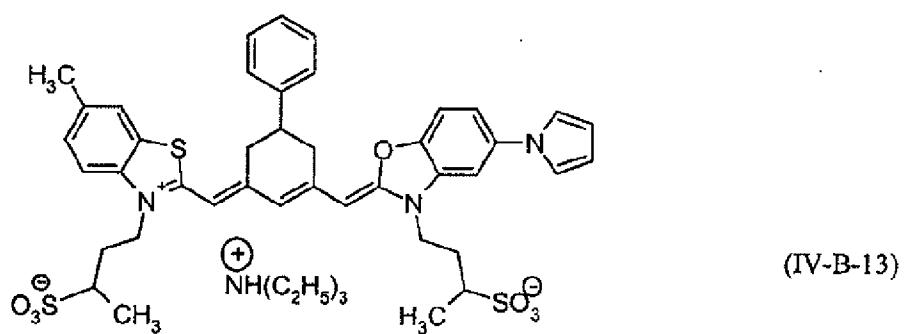
10



20



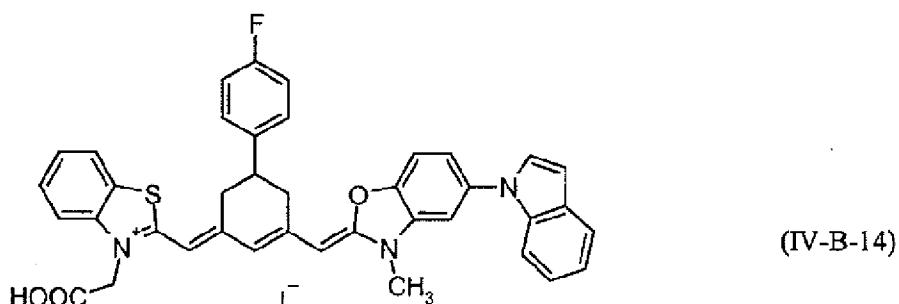
30



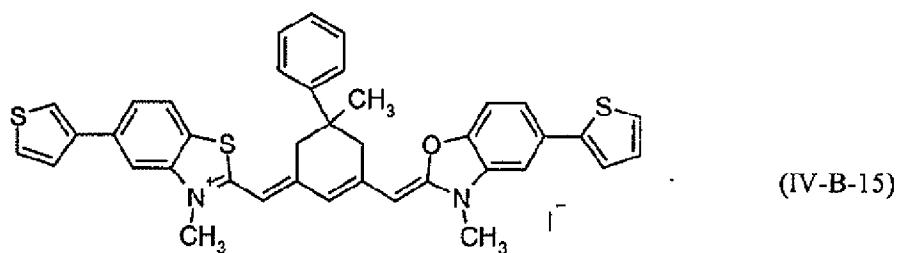
40

【0078】

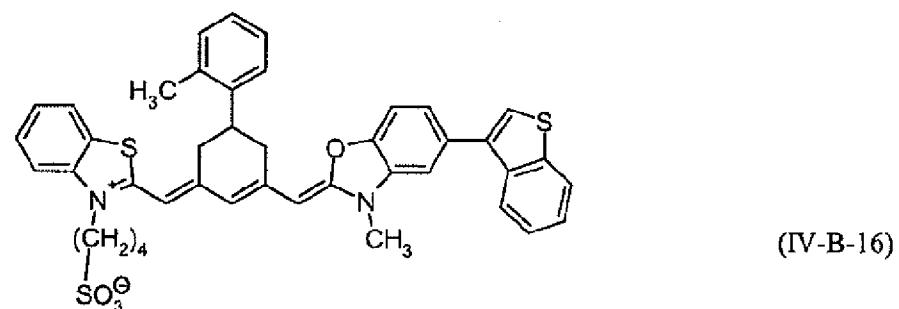
【化23】



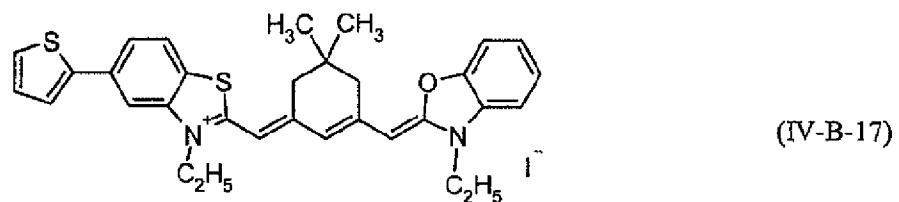
10



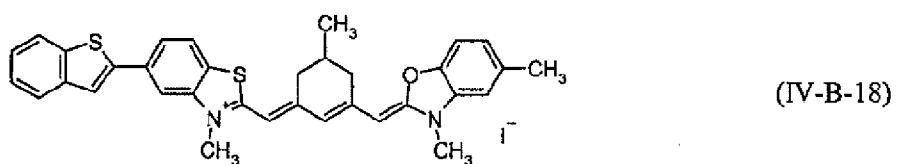
20



30



40



50

【0079】

式(IV-A)の増感剤は好ましくはハロゲン化銀1モル当たり10~250μモルの量で使用され、式(IV-B)の増感剤はハロゲン化銀1モル当たり5~200μモルの

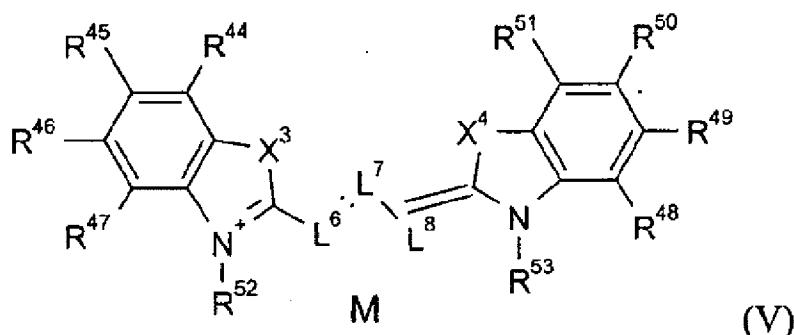
量で使用される。

【0080】

特に好ましい態様では、赤感性層は、式(IV)及び/又は(IV-A)及び/又は(IV-B)の赤増感剤に加えて、式

【0081】

【化24】



【0082】

式中、

$R^{44} \sim R^{51}$ は H、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、CN、2-もししくは3-チエニル、N-ピロリル、N-インドリル、ベンゾチエニル、 C_6F_5 、2-もししくは3-フラニルを示すか、あるいは

R^{45} と R^{46} 又は R^{46} と R^{47} 又は R^{48} と R^{49} 又は R^{49} と R^{50} は炭素環式環系の残りの構成員を示し、

X^3 は O、S、Se 又は $N-R^{54}$ を示し、

X^4 は O 又は $N-R^{55}$ を示し、

R^{52} 及び R^{53} は場合により置換されていてもよいアルキルを示すか、あるいは、 R^{52} は L^6 と一緒にになって又は R^{53} は L^8 と一緒にになって 5~7 員の飽和もしくは不飽和環の残りの構成員を示し、

$L^6 \sim L^8$ は場合により置換されていてもよいメチン基を示し、

R^{54} 及び R^{55} は $C_1 \sim C_4$ アルキルを示し、そして

M は場合により電荷相殺のために必要な対イオンを示す、
で表される更なる赤増感剤を含有する。

【0083】

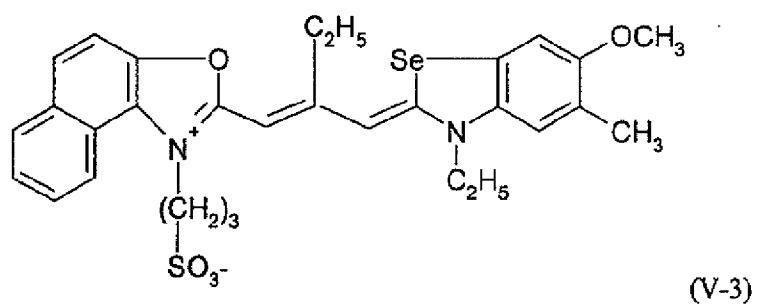
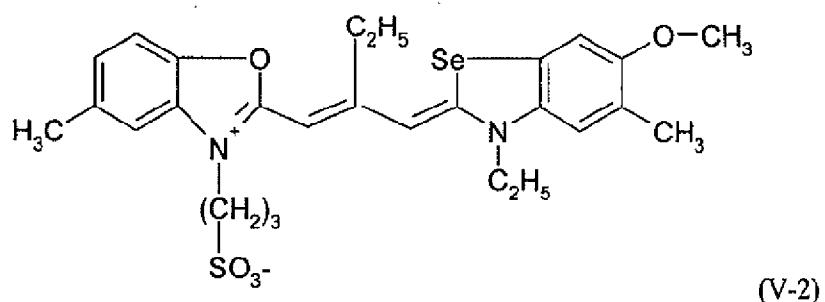
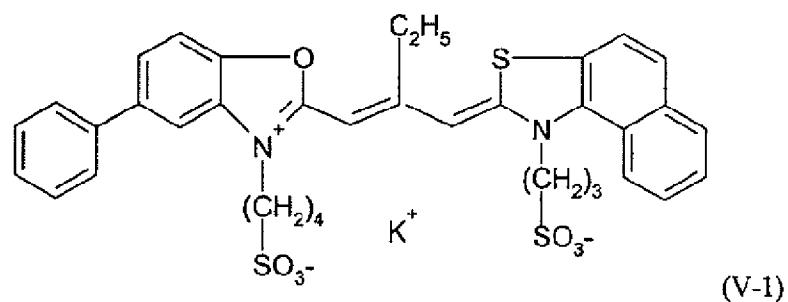
式(V)の特に適當な増感剤を以下に示す。

【0084】

20

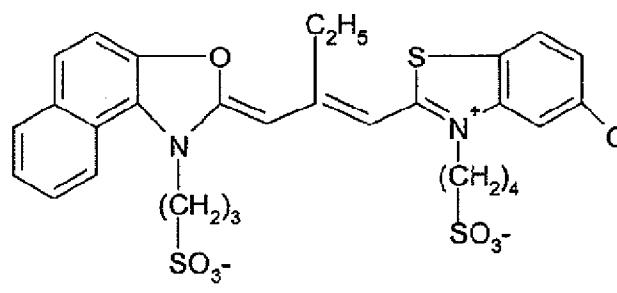
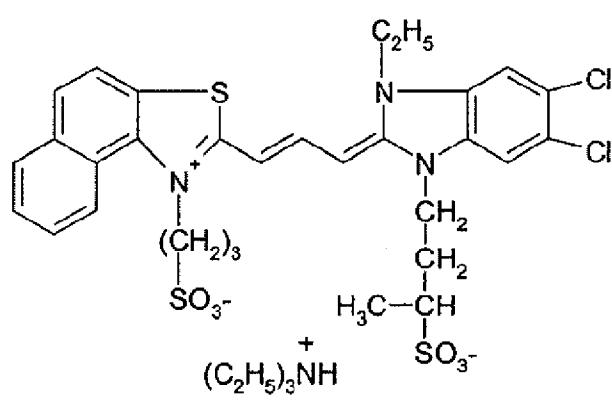
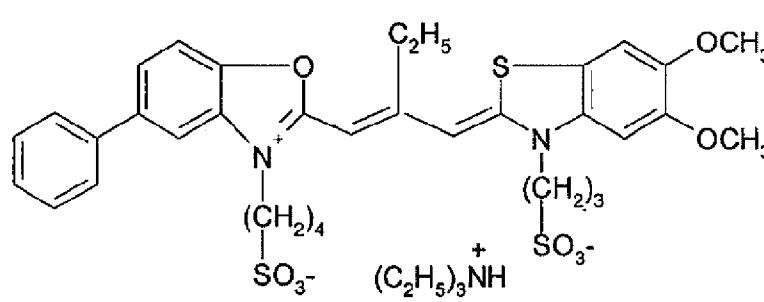
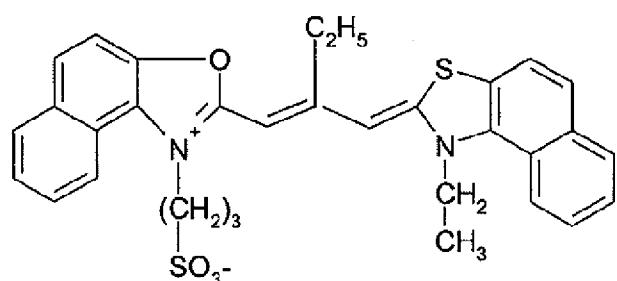
30

【化 2 5】



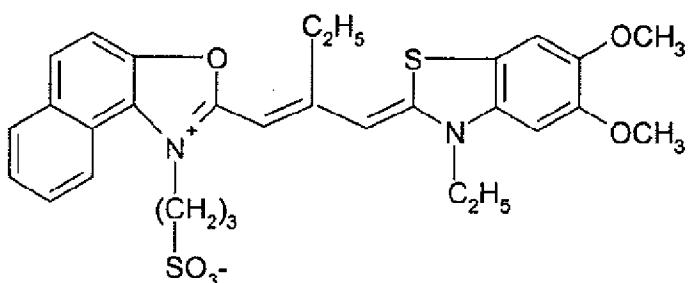
【0 0 8 5】

【化26】



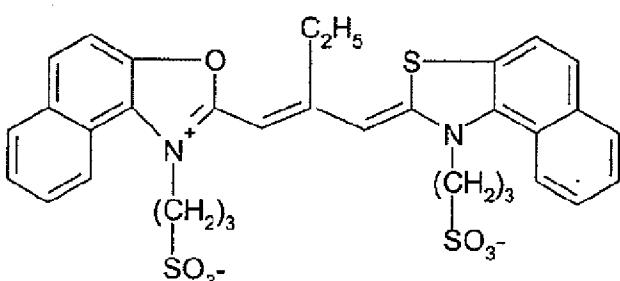
【0086】

【化27】



(V-8)

10



(V-9)

20

【0087】

本発明は、本発明に従うカラー写真材料を使用することを特徴とするカラーネガ (color negative) の反射により見られるべきポジ像を生じさせる方法にも関する。

【0088】

本発明に従う方法では、露出は好ましくは走査又はアナログ複写機 (scanning or analogue copier) で行われる。

【0089】

式1～4の化合物は、特に化学的熟成の後加えられ、化合物 (II) は場合により化学的熟成期間中にも加えられる。 30

【0090】

好ましい態様では、赤感性層のハロゲン化銀結晶はイリジウムでドープされる。

【0091】

イリジウムはいかなる既知の方法においても結晶中に導入することができる。それは好ましくは乳剤製造期間中、特に沈殿の終りの前に、いかなる時点でも溶解した形態にある錯塩として加えられる。

【0092】

好ましい態様では、イリジウム (III) 錯体及び／又はイリジウム (IV) 錯体が使用され、クロロ配位子を有する錯体が好ましい。ヘキサクロロイリジウム (III) 錯体及びヘキサクロロイリジウム (IV) 錯体が好ましい。場合により電荷を相殺するのに必要なイリジウム錯イオンに対する対イオンは、本発明に従う効果に対して影響を与せず、そして自由に選ぶことができる。 40

【0093】

本発明の更なる好ましい態様は特許請求の範囲の従属項に見いだすことができる。

【0094】

カラー写真複写材料の例はカラー写真印画紙、カラー反転写真印画紙、半透明ディスプレー材料及び例えばPVCから製造された加工可能な基材 (workable base) を有するカラー写真材料である。概説は、Research Disclosure 37038 (1995)、Research Disclosure 38957 (1996) 及び R 50

esearch Disclosure 40145 (1997)において見出すことができる。

【0095】

写真複写機材料 (photographic copier materials) は支持体 (substrate) を含み、該支持体上に少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層が適用されている。特に薄いフィルム及びフォイルは支持体として適当である。支持体材料及びその前面及び裏面に適用される補助層の概説は、Research Disclosure 37254, part 1 (1995), page 285及びResearch Disclosure 38957, part XV (1996), page 627に示されている。

【0096】

カラー写真複写機材料は、通常、少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層並びに場合により中間層及び保護層を含む。

【0097】

これらの層は、写真複写材料の型に依存して種々に配置することができる。これを最も重要な製品に関して示す。

【0098】

カラー写真印画紙及びカラー写真ディスプレー材料は通常、下記する支持体上にそれぞれ青感性イエローカプリングハロゲン化銀乳剤層、緑感性マゼンタカプリングハロゲン化銀乳剤層及び赤感性シアンカプリングハロゲン化銀乳剤層を、この順序で有する。イエロー フィルター層は必要でない。

10

20

【0099】

特定の結果を達成するために感光層の数及び配置からの逸脱がなされうる。例えばカラー印画紙は、種々に増感された中間層を含有することもでき、それにより階調 (gradation) に影響を与えることができる。

【0100】

結合剤、ハロゲン化銀粒子及びカラーカプラーは写真乳剤層の必須の成分である。

【0101】

適当な結合剤の詳細は、Research Disclosure 37254, part 2 (1995), page 286及びResearch Disclosure 38957, part II, A (1996), page 598において見出すことができる。

30

【0102】

適当なハロゲン化銀乳剤、それらの製造、熟成、安定化及び適当な分光増感剤を含む分光増感の詳細は、Research Disclosure 37254, part 3 (1995), page 286、Research Disclosure 37038, part XV (1995), page 89及びResearch Disclosure 38957, part V, A (1996), page 603において見出すことができる。

40

【0103】

塩基性末端基としてナフトチアゾール、ナフトオキサゾール又はベンゾチアゾールを有するペンタメチニシアニン類を赤感性層の赤増感剤として使用することもでき、それらはハロゲン、メチルもしくはメトキシ基で置換されていてもよくそして9, 11-アルキレン、特に9, 11-ネオペンチレンで橋かけされていてもよい。

【0104】

N, N' 置換基はC₄ - C₈ アルキル基であることができる。メチル鎖も置換基を有していることができる。シクロヘキセン環上に1個のメチル基のみを有するペンタメチニン類を使用することもできる。複素環式メルカプト化合物を加えることにより、赤増感剤を超色増感し (supersensitised) 且つ安定化させることができる。

【0105】

50

赤色調の区別化 (differentiation) を向上させるために、赤感性層を 390～590 nm、好ましくは 500 nmにおいて更に分光増感させることができる。

【0106】

溶解された形態又は分散された形態にある写真乳剤に分光増感剤を加えることができる。溶液及び分散液の両方共湿潤剤又は緩衝剤のような添加剤を含有することができる。

【0107】

乳剤の調製の前、調製期間中又は調製の後に分光増感剤又は分光増感剤の組み合わせを加えることができる。

【0108】

写真複写材料は 80 モル%までの AgBr を有する塩化臭化銀乳剤又は 95 モル%より多い AgCl を有する塩化臭化銀乳剤のいずれかを含有する。 10

【0109】

カラーカプラーの詳細は、Research Disclosure 37254, part 4 (1995), page 288、Research Disclosure 37038, part II (1995), page 80 及び Research Disclosure 38957, part X. B (1996), page 616において見出すことができる。カプラー及びカラー現像薬酸化生成物から生成するカラーの極大吸収は、複写材料では、好ましくは以下の領域内にある：イエローカプラー 440～450 nm、マゼンタカプラー 540～560 nm、シアンカプラー 625～670 nm。 20

【0110】

複写材料中において青感性層と関連して慣用されるイエローカプラーはほとんど常にピバロイルアセトアニリド及びシクロプロピルカルボニルアセトアニリド系列の 2 当量カプラーである。

【0111】

複写材料中の慣用のマゼンタカプラーは、実質的に常にアニリノピラゾロン類、ピラゾロ [5, 1-c] (1, 2, 4) トリアゾール類又はピラゾロ [1, 5-b] (1, 2, 4) トリアゾール類の系列からのマゼンタカプラーである。

【0112】

一般に異なる分光感度の層の間に配置される非感光性中間層は、現像薬酸化生成物の、1つの感光層から異なる分光増感を有する別の感光層への望ましくない拡散を妨げる作用物質 (agents) を含有することができる。 30

【0113】

適当な化合物（ホワイトカプラー、掃去剤 (scavengers) 又は EOP 捕捉剤 (catchers)）は、Research Disclosure 37254, part 7 (1995), page 292、Research Disclosure 37038, part III (1995), page 84 及び Research Disclosure 38957, part X. D (1996), page 621 以下において見出すことができる。

【0114】

写真材料は、紫外線吸収化合物、蛍光増白剤 (optical brighteners)、スペーサー、フィルター色素 (filter colours)、ホルマリン掃去剤、光安定剤、酸化防止剤、D_{M1n} 色素 (D_{M1n}-colours)、軟化剤 (ラテックス)、殺生物剤ならびにカプラー及び色素安定性を向上させるため、カラーへイズ (colour haze) を減少させるため、及び黄変を減少させるための添加剤等も含有することができる。適当な化合物は、Research Disclosure 37254, part 8 (1995), page 292、Research Disclosure 37038, parts IV, V, VI, VII, X, XI 及び XIII (1995), page 84 以下ならびに Research Disclosure 38957, parts VI, VIII, IX 及び X (1996), page 607 及び 601 以下において見出すことができる。 40
50

【0115】

カラー写真材料の層は通常硬膜される、即ち、使用される結合剤、好ましくはゼラチンは適当な化学的方法により架橋される。

【0116】

適当な硬膜剤物質は、Research Disclosure 37254, part 9 (1995), page 294、Research Disclosure 37038, part XII (1995), page 86及びResearch Disclosure 38957, part III. B (1996), page 599において見出すことができる。

【0117】

像どうりの露出 (image-wise exposure) に関して、カラー写真材料はそれらの性質に従って種々の方法により処理される。処理法及び必要な化学品に関する詳細はResearch Disclosure 37254, part 10 (1995), page 294、Research Disclosure 37038, parts XVI~XXIII (1995), page 95以下及びResearch Disclosure 38957, parts XVIII~XIX及びXX (1996), pages 630以下に例示材料と共に開示されている。

10

【実施例】

【0118】

乳剤

20

ハロゲン化銀乳剤の製造

ミクレート乳剤 (Micrate emulsion) (E mM 1) (ドープ剤を含まないミクレート乳剤)

下記の溶液を脱イオン水により調製した。

【0119】

【表12】

溶液01	5500 g 700 g 5 g	水 ゼラチン n-テカノール
溶液02	20 g	NaCl
	9300 g 1800 g	水 NaCl
溶液03	9000 g 5000 g	水 AgNO ₃

30

40

【0120】

溶液02及び03を溶液01にpAg 7.7及びpH 5.3の一定の供給速度で30分間かけて40℃で同時に激しく攪拌しながら加えた。沈殿期間中、沈殿タンクにNaCl溶液を加えることによりpAg値を一定に保ちそしてH₂SO₄を加えることによりpH値を一定に保った。0.09 μmの平均粒径を有するAgCl乳剤が得られた。ゼラチン

50

／AgNO₃重量比は0.14であった。乳剤を50℃で限外ろ過し、そしてゼラチン／AgNO₃重量比が0.3でありそして乳剤が1kg当たり200gのAgClを含有するような十分なゼラチン及び水で再分散させた。再分散の後、粒度は0.13μmであった。

【0121】

赤感性乳剤EmR1～EmR9

EmR1

下記の溶液を脱イオン水により調製した。

【0122】

【表13】

10

溶液11	11000 g 1360 g 5 g 40 g 1950 g	水 ゼラチン n-テカノール NaCl EmM1
溶液12	18600 g 3600 g 2820 μg	水 NaCl K ₂ IrCl ₆
溶液13	18000 g 10000 g	水 AgNO ₃

20

30

【0123】

溶液12及び13を、沈殿タンクに導入された溶液11に7.7のpAgで75分間にわたり40℃で同時に激しく攪拌しながら加えた。乳剤EmM1の沈殿におけると同様にpAg及びpH値を制御した。供給を、最初の50分間は溶液12及び13の供給速度が40ml/分から360ml/分に線形に増加しそして残りの25分間は400ml/分の一定の供給速度が使用されるような方法で調節した。0.495μmの平均粒径を有するAgCl乳剤が得られた。ゼラチン／AgNO₃重量比は0.14であった。乳剤中のAgClの量は以後AgNO₃に変換されるであろう。乳剤を限外ろ過し、洗浄しそしてゼラチン／AgNO₃重量比が0.56でありそして乳剤が1kg当たり200gのAgNO₃を含有しそして1モルのAgCl当たり100ナノモル(nmol)のIr⁴⁺を含有するような十分なゼラチン及び水で再分散させた。

40

【0124】

未熟成乳剤を各々更なる試験のために2.5kgを有する20部分(portion)に分けた。各部分は0.5kgのAgNO₃に相当した。

【0125】

乳剤2.5kgを最適量の塩化金(III)及びNa₂S₂O₃で5.0のpHで75℃の温度で2時間化学的に熟成させた。化学的な熟成の後、乳剤をAgCl1モル当たり

50

50 μモルの化合物（IV-A-1）で40℃で分光増感させそしてAgNO₃ 1 kg当たり200mgの化合物（II-8）及び1gの化合物（III-1）により安定化させた。次いで3ミリモルのKBrを加えた。

【0126】

EmR2

EmR1と同様であるが、化合物（II-8）の量を200mgから1,000mgに増加させた点で異なる。

【0127】

EmR3

EmR1と同様であるが、化合物（II-8）の量を200mgから2,000mgに増加させた点で異なる。

【0128】

EmR4

EmR2と同様であるが、化合物（III-1）がない。

【0129】

EmR5

EmR4と同様であるが、化合物（II-8）を1gの化合物（II-14）で置き換えた。

【0130】

EmR6

20

EmR2と同様であるが、化合物（II-8）がない。

【0131】

EmR7

EmR1と同様であるが、増感剤（IV-A-1）を50μモルの増感剤（IV-A-3）により置き換えた。

【0132】

EmR8

EmR1と同様であるが、増感剤（IV-A-1）を50μモルの増感剤（IV-B-7）により置き換えた。

【0133】

30

EmR9

EmR1と同様であるが、増感剤（IV-A-1）の量の50%を25μモルの増感剤（IV-B-7）で置き換えた。

【0134】

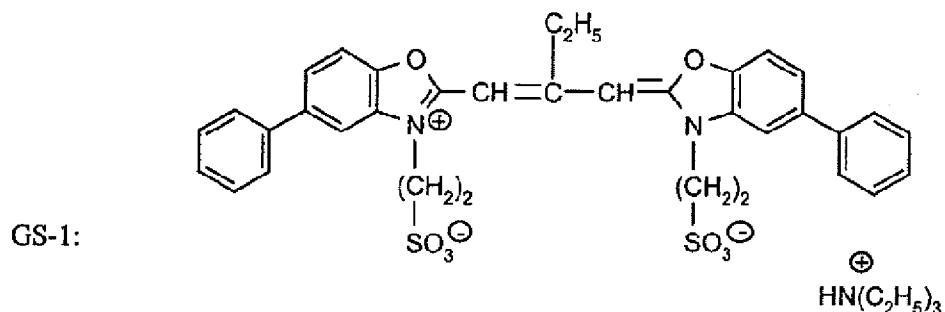
緑感性乳剤EmG1

沈殿、脱塩及び再分散は赤感性乳剤EmR2の場合と同様に進行する。乳剤を塩化金（III）及びNa₂S₂O₃で5,3のpHで60℃の温度で2時間最適に熟成させる。化学的熟成の後、AgCl 1モル当たり0.6ミリモルの化合物（GS-1）で50℃で分光増感させ、1.2ミリモルの化合物（II-7）で安定化させ、次いでKBr 1ミリモルと一緒にする。

40

【0135】

【化28】



【0136】

青感性乳剤 E m B 1

下記の溶液を脱イオン水により調製した。

【0137】

【表14】

溶液21	5500 g 680 g 5 g 20 g 180 g	水 ゼラチン n-テカノール NaCl EmM1
溶液22	9300 g 1800 g 28 μg	水 NaCl K_2IrCl_6
溶液23	9000 g 5000 g	水 AgNO_3

20

30

40

【0138】

溶液22及び23を、沈殿タンクに導入された溶液21に7.7のpAgで150分間にわたり50°Cで同時に激しく攪拌しながら加えた。乳剤EmM1の沈殿におけると同様にpAg及びpH値を制御した。供給を、最初の100分間は溶液22及び23の供給速度が10ml/分から90ml/分に線形に増加しそして残りの50分間は100ml/分の一定の供給速度が使用されるような方法で調節した。0.85 μm の平均粒径を有するAgCl乳剤が得られた。ゼラチン/AgNO₃重量比は0.14であった。乳剤は1モルのAgCl当たり10ナノモル(nmol)のIr⁴⁺を含有していた。乳剤を限外ろ過し、そしてゼラチン/AgNO₃重量比が0.56でありそして乳剤が1kg当たり20

50

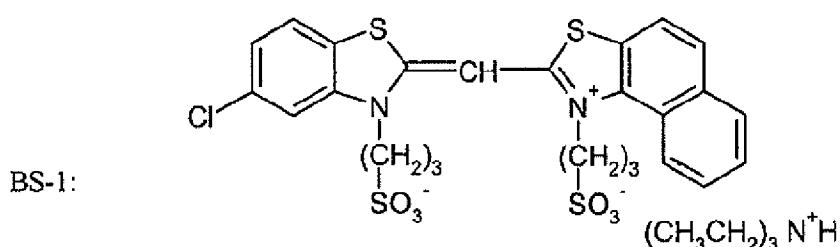
0. g の AgNO₃ を含有するような十分なゼラチン及び水で再分散させた。

【0139】

乳剤を最適量の塩化金(III)及びNa₂S₂O₃で5.3のpHで50℃の温度で2時間熟成させた。化学的な熟成の後、AgCl 1モル当たり0.3ミリモルの化合物B S-1で40℃で分光増感させ、0.5ミリモルの化合物(I I - 8)で安定化させ、次いでKBr 0.6ミリモルと一緒にした。

【0140】

【化29】



【0141】

層構造

実施例1

20

両面上にポリエチレンがコーティングされた紙からなる支持体に以下の層を記載する順序で適用することにより、高速処理に適したカラー写真記録材料を製造した。その量は各場合に 1 m² に基づいている。ハロゲン化銀適用のための AgNO₃ の対応する量を示す。

【0142】

層構造 101

層1：(支持体層)

0.10 g のゼラチン

層2：(青感性層)

0.4 g の AgNO₃ からなる青感性ハロゲン化銀乳剤 EmB 1 (99.94 モル% 塩化物、0.06 モル% 臭化物、平均粒径 0.085 μm) 30

1.25 g のゼラチン

0.30 g のイエローカプラー G B - 1

0.20 g のイエローカプラー G B - 2

0.30 g のリン酸トリクリジル (TCP)

0.10 g の安定剤 ST - 1

層3：(中間層)

0.10 g のゼラチン

0.06 g の EOP 掃去剤 SC - 1

0.06 g の EOP 掃去剤 SC - 2

0.12 g の TCP

40

層4：(緑感性層)

0.2 g の AgNO₃ からなる緑感性ハロゲン化銀乳剤 EmG 1 (99.9 モル% 塩化物、0.1 モル% 臭化物、平均粒径 0.495 μm)

1.10 g のゼラチン

0.05 g のマゼンタカプラー PP - 1

0.10 g のマゼンタカプラー PP - 2

0.15 g の安定剤 ST - 2

0.20 g の安定剤 ST - 3

0.40 g の TCP

50

層 5 : (UV保護層)

- 1. 0.5 g のゼラチン
- 0. 3.5 g のUV吸収剤UV-1
- 0. 1.0 g のUV吸収剤UV-2
- 0. 0.5 g のUV吸収剤UV-3
- 0. 0.6 g のEOP掃去剤SC-1
- 0. 0.6 g のEOP掃去剤SC-2
- 0. 2.5 g のTCP

層 6 : (赤感性層)

- 0. 2.8 g のAgNO₃ からなる赤感性ハロゲン化銀乳剤EMR1 (99.7モル% 塩化物、0.3モル% 臭化物、平均粒径0.495 μm)
- 1. 0.0 g のゼラチン
- 0. 4.0 g のシアンカプラーBG-1
- 0. 2.0 g のTCP
- 0. 2.0 g のジブチルフタレート

層 7 : (UV保護層)

- 1. 0.5 g のゼラチン
- 0. 3.5 g のUV吸収剤UV-1
- 0. 1.0 g のUV吸収剤UV-2
- 0. 0.5 g のUV吸収剤UV-3
- 0. 1.5 g のTCP

20

層 8 : (保護層)

- 0. 9.0 g のゼラチン
- 0. 0.5 g の蛍光増白剤W-1
- 0. 0.7 g のポリビニルピロリドン
- 1. 2.0 ml のシリコーン油
- 2. 5.0 mg のポリメタクリル酸メチルからなるスペーサー、平均粒度0.8 μm
- 0. 3.0 g の瞬間硬膜剤H-1

更なる層構造は、層6において表に示されたシアン乳剤EMR1～EMR9及びシアンカプラーにより101とは異なる。

【0143】

【表1 5】

表1

層構造	層6		
	シアンカブラー	赤感性乳剤	
101	BG-1	EmR1	比較
102	BG-1	EmR2	比較
103	BG-1	EmR3	比較
104	BG-1	EmR4	比較
105	BG-1	EmR5	比較
106	BG-1	EmR6	比較
107	BG-1	EmR7	比較
108	BG-1	EmR8	比較
109	BG-1	EmR9	比較
111	I-1	EmR1	発明
112	I-1	EmR2	発明
113	I-1	EmR3	発明
114	I-1	EmR4	発明
115	I-1	EmR5	発明
116	I-1	EmR6	比較
117	I-1	EmR7	発明
118	I-1	EmR8	発明
119	I-1	EmR9	発明

【0144】

これらの層構造に関して後記する試験の結果は表2に要約される。

【0145】

ホワイト露出 (white exposure)

アナログ露出 (analogue exposure) の後の写真の性質を決定するために、サンプルをハロゲンランプからの光の一定の量で0、1／段階の濃度グラデーション (density gradation)を有する目盛付グレーワッジ (graduated grey wedge) の後ろで40ミリ秒 (ms) 露出させた。

【0146】

選択的露出

シアンのカラー再現を決定するために、材料のサンプルをグレーワッジの後ろで40ミリ秒の露出時間で赤フィルターを通して露出させた。

【0147】

10

20

30

40

50

化学的処理：

すべてのサンプルを下記の如くして処理した。

【0148】

a) カラー現像液、45秒、35℃

トリエタノールアミン	9.0 g	
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.0 g	
ジエチレングリコール	0.05 g	
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メタン-		
スルホンアミドエチルアニリンサルフェート	5.0 g	
亜硫酸カリウム	0.2 g	10
トリエチレングリコール	0.05 g	
炭酸カリウム	2.2 g	
水酸化カリウム	0.4 g	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2.2 g	
塩化カリウム	2.5 g	
1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 4, 6-		
トリスルホン酸三ナトリウム塩	0.3 g	
水を加えて1000mlとする；pH 10.0		

b) 漂白定着浴、45秒、35℃

チオ硫酸アンモニウム	7.5 g	20
硫酸水素ナトリウム	13.5 g	
酢酸アンモニウム	2.0 g	
エチレンジアミン四酢酸(鉄/アンモニウム塩)	5.7 g	
アンモニア、2.5%	.9.5 g	

酢(vinegar)を加えて1000mlとする；pH 5.5

c) 洗浄、2分、33℃d) 乾燥

アナログ露出の結果を下記のパラメーターの形態で示す。

【0149】

ガンマ値G1：ヘビーグラデーション(heavy gradation)：濃度D = D_{min} + 0.10を有する感度点(sensitivity point)と濃度D = D_{min} + 0.85を有するカーブ点(curve point)との間の正割の傾斜である。

【0150】

ガンマ値G2：ミドルグラデーション(middle gradation)：濃度D = D_{min} + 0.85を有する感度点と濃度D = D_{min} + 1.60を有するカーブ点との間の正割の傾斜である。

【0151】

ΔG1: 37℃における4週間の貯蔵の後の閾値グラデーション(threshold gradation) - 1日後の閾値グラデーション

ΔG2: 37℃における4週間の貯蔵の後のショルダーグラデーション(shoulder gradation) - 1日後のショルダーグラデーション

潜像挙動

層構造からの未処理サンプルをセンシトメーターにおいて同様に露出させた。5秒後及び5分後、露出させたサンプルを上記した方法により処理した。次いで約0.5の濃度を有するグレーパッチ(grey patch)のシアンカラー濃度を測定した。露出と処理との間の滞留時間の関数としての濃度の変化は材料の潜像挙動に対応する。

【0152】

下記の化合物を実施例101～119で使用した。

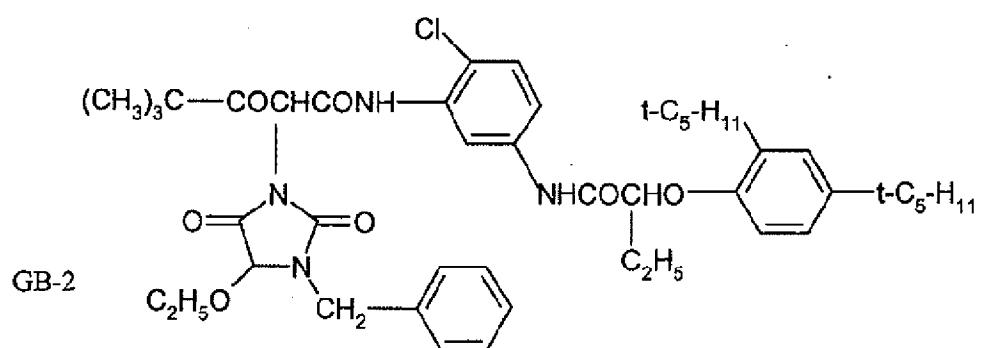
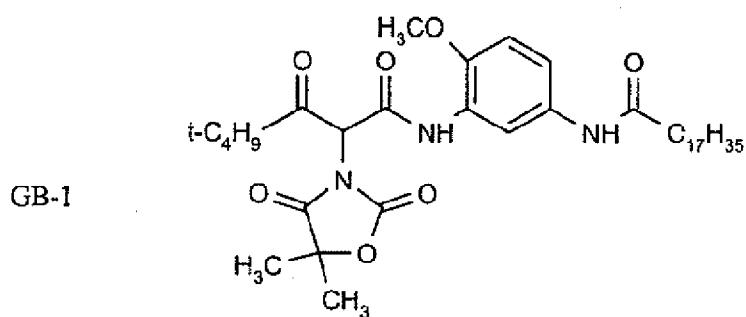
【0153】

30

40

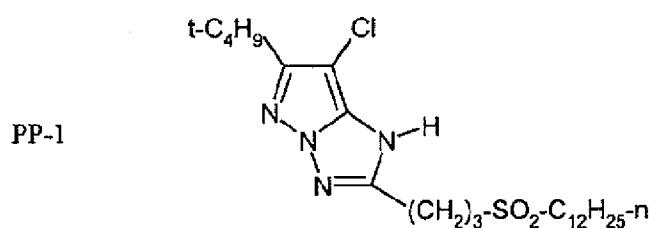
50

【化30】

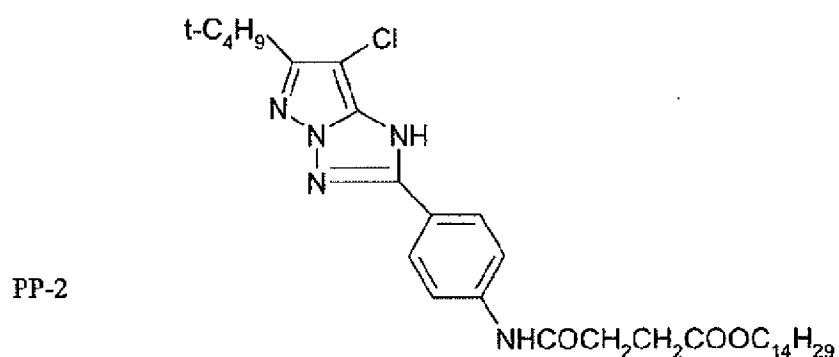


【0154】

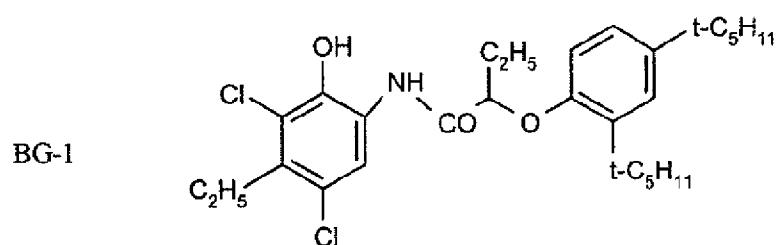
【化 3 1】



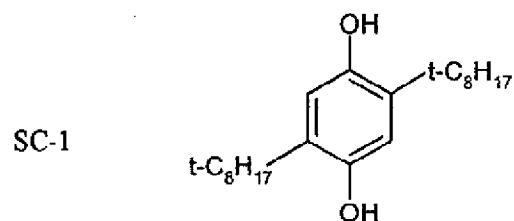
10



20



30

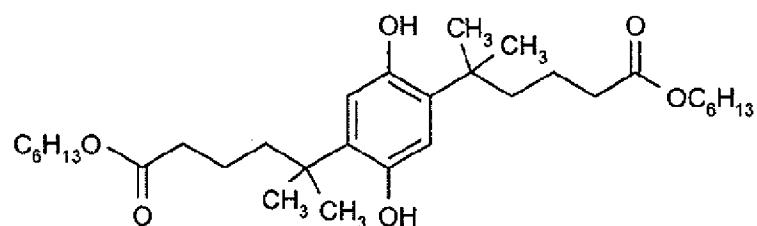


40

【0 1 5 5】

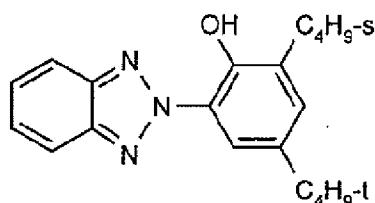
【化 3 2】

SC-2

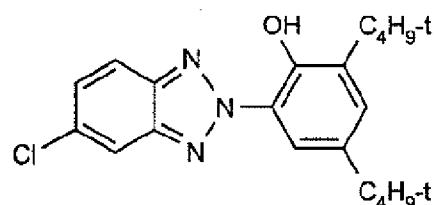


10

UV-1

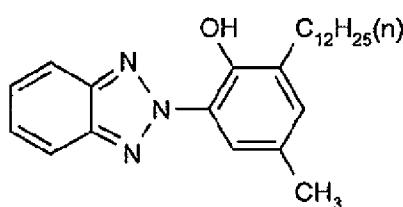


UV-2



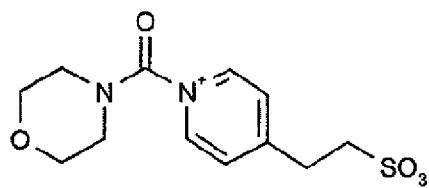
20

UV-3



30

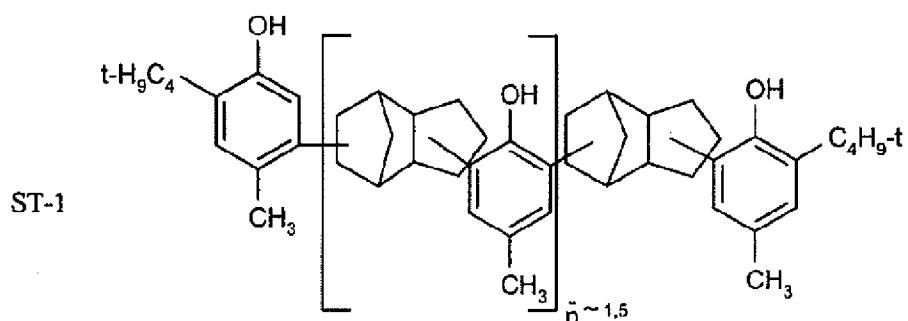
H-1



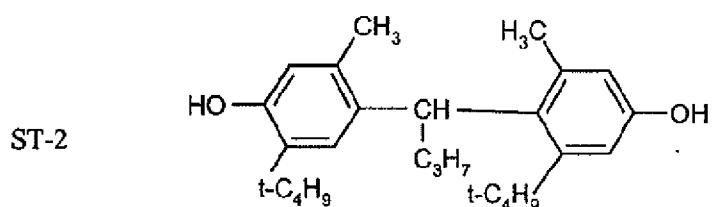
40

【0 1 5 6】

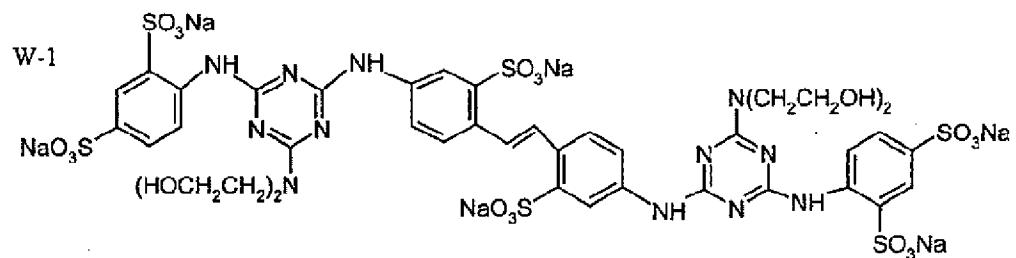
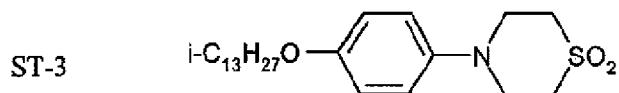
【化33】



10



20



30

【0157】

【表16】

表2

層構造	シアン カブラー	赤感性乳剤	4週間/37°Cの貯蔵の 後の安定性		潜像時間 後の濃度 の変化	
			ΔG_1	ΔG_2		
101	BG-1	EmR1	-0.08	-0.16	+0.05	比較
102	BG-1	EmR2	-0.06	-0.09	-0.07	比較
103	BG-1	EmR3	-0.04	-0.09	-0.10	比較
104	BG-1	EmR4	-0.07	-0.12	+0.08	比較
105	BG-1	EmR5	-0.06	-0.13	+0.09	比較
106	BG-1	EmR6	-0.15	-0.22	+0.01	比較
107	BG-1	EmR7	-0.07	-0.17	+0.06	比較
108	BG-1	EmR8	-0.08	-0.13	+0.08	比較
109	BG-1	EmR9	-0.10	-0.15	+0.08	比較
111	I-1	EmR1	-0.03	-0.12	-0.02	発明
112	I-1	EmR2	-0.03	-0.08	+0.02	発明
113	I-1	EmR3	-0.02	-0.09	+0.04	発明
114	I-1	EmR4	-0.04	-0.11	+0.02	発明
115	I-1	EmR5	-0.05	-0.10	+0.04	発明
116	I-1	EmR6	-0.16	-0.21	-0.01	比較
117	I-1	EmR7	-0.06	-0.14	+0.00	発明
118	I-1	EmR8	-0.07	-0.11	+0.02	発明
119	I-1	EmR9	-0.08	-0.13	-0.01	発明

10

20

30

40

【0158】

結果は、表2において ΔG_1 及び ΔG_2 により示された貯蔵安定性は式(I I)の化合物を加えることによりはるかに改良することができるが、これは通常劣った潜像安定性をもたらすことを明らかに示す。

【0159】

非常に良好な貯蔵安定性及び同時に顕著な潜像安定性が構造(I)のカブラーによってのみ達成される。

フロントページの続き(51) Int. Cl.⁷

G 03 C 5/08

F I

G 03 C 5/08

テーマコード(参考)

(72)発明者 クオング・リ

ドイツ・デー-50858ケルン・イグニシュトラーセ24

(72)発明者 クラウス・ジンツガー

ドイツ・デー-51371レーフエルケーゼン・オーデンタラーシュトラーセ23ア-

(72)発明者 ベアテ・ペバー

ドイツ・デー-42799ライヒリンゲン・ヨハニスペルク16

(72)発明者 ハインツ・ビーゼン

ドイツ・デー-53881オイスキルヘン・キーゼルベーク16

F ターム(参考) 2H016 AC00 BB04 DE01 BF02

ZH023 BA02 CA07 CC05 CC06

【要約の続き】

(R 1は水素原子又はアルキル基、R 2はアルキル、アリール又はヘタリール基、R 3はアルキル又はアリール基、R 4はアルキル、アルケニル基等、Zは水素原子又は発色現像の条件下に離脱することができる基を示す。)

【選択図】 なし